



UNIVERSITÉ DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR جامعة سعيدة – د. مولاي الطاهر

Faculté des Sciences et Technologie

كلية العلوم والتكنولوجيا

Département de Science de la matière

قسم علوم المادة

MEMOIRE

Elaboré en vue de l'obtention du diplôme de master en Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Intitulé :

Etude comparative de l'élimination d'un polluant organique par deux adsorbants de nature différente

Présenté par :

M^{elle} ATOUANE Sara

Soutenu le **22-06-2025** devant le jury composé de :

M ^{me} ZAOUI Fatiha..	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Présidente
Mr MEDJAHED Baghdad	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Encadrant
M ^{me} OULDKADA Zahra	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Examinatrice

Année universitaire 2024/2025

Dédicaces

À ma chère mère CHOUKARA HALIMA toi qui m'as offert ta vie et sacrifié tout ce qui t'est précieux pour moi les mots de gratitude ne peuvent te rendre justice. Tu es la flamme qui a illuminé mon chemin.

À mon père bien-aimé ATOUANE ABDERAHMANE. mon soutien inébranlable qui ne s'est jamais lassé de me guider ‘merci de m'avoir appris que l'ambition ne connaît pas l'impossible.

À mes frères et sœurs adorés IMANE et AYA et ISHAK et FAYROUZE AMEL compagnons de route qui ont partagé avec moi les petits et grands moments merci d'avoir été mon appui à chaque étape.

À vous, ma famille, j'offre cet accomplissement et le fruit de mon succès que j'ai toujours tant désiré.

ATOUANE Sara

Remerciements

Je remercie d'abord le bon Dieu tout puissant qui m' a donné la santé, le courage, la force de résister et la volonté d'accomplir ce travail.

*Je remercie profondément mon rapporteur monsieur **Pr.Baghdad Medjahed**, avec qui j' ai eu le grand plaisir de travailler tout au long de ce mémoire. Je lui adresse ma gratitude pour ses conseils, encouragement et amabilité dont il a fait preuve tout au long de notre travail.*

*Je remercie Madame **Pr. Zaoui Fatiha** d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance. Mes remerciements au Madame **Dr.Ouldkada Zahra**, pour l'intérêt qu'il apporté à notre travail en acceptant de l'examiner.*

Je remercie également à remercier tous les enseignants du département de sciences de la matière de l'université du « Dr Moulay Tahar » et plus particulièrement l'équipe de formation spécialité chimie inorganique

Mes remerciements vont également à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Abréviations

A : absorbance ou densité optique

C₀ : Concentration initiale de l'adsorbat

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat

CH : Charbon préparé par les pelures de pommes de terre

CH-H : Charbon Pelure de pomme de terre activé par H₃PO₄

Arg-Na : Argile sodique

K₁ : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min⁻¹)

K₂ : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.mg⁻¹.min⁻¹)

m : masse de l'adsorbant

pH_i : pH initial de la phase aqueuse.

q_e : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

q_t : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g)

R : Rendement d'adsorption.

R² : Coefficient de corrélation

V : volume de la solution

λ : la longueur d'onde

DRX : Diffraction des rayons X

IRTF : infrarouge à Transformée de Fourier

Liste des tableaux		
N	Titre	Page
1	Comparaison des compositions de l'atmosphère naturelle et pollué.	5
2	Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise.	10
3	Principaux groupements chromophores et auxochromes.	11
4	Classification chimique et structure des colorants.	13
5	Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants.	15
6	Propriétés du colorant Rhodamine B.	17
7	Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.	24
8	Classification des principaux groupes de minéraux argileux et leur espèces.	42
9	Classification de DUBININ 1960.	48
10	Récapitulatif des réactifs utilisés	54
11	Niveaux des variables étudiées	64
12	Composition chimique de l'échantillon argileux sodique	68
13	Paramètres caractéristiques du matériau adsorbant CH-H.	73
14	Paramètres cinétiques de l'adsorption du colorant Rhodamine B	77
15	Constantes de Langmuir et de Freundlich	81
16	Valeurs expérimentales des fonctions thermodynamiques.	84
17	Matrice de Box-Behnken d'adsorption du colorant organique.	87
18	Conception expérimentale du plan factoriel de Box-Behnken.	88

Liste des figures		
N	Titre	Page
1	Pollution atmosphérique.	4
2	Schéma de principe d'une station industrielle.	7
3	Cycle de la pollution urbaine.	8
4	Groupe ment chromophore.	11
5	Groupe ment auxochrome	12
6	Rhodamine B.	17
7	Structure chimique de la Rhodamine B.	17
8	Illustration des phénomènes adsorption.	22
9	Termes de base sur l'adsorption.	23
10	Schéma de l'adsorption physique.	24
11	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur matériau microporeux	25
12	Types d'isothermes selon le classement de Giles.	28
13	Types d'isothermes selon la classification IUPAC	29
14	Type tétraédrique de motif cristallin.	39
15	Type octaédrique de motif cristallin.	40
16	Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2/1	40
17	Feuillet de type 1:1 (TO)	41
18	Feuillet de type 2:1 (TOT)	41
19	Feuillet de type 2:1:1 (TOTO).	42
20	Bentonite wilayat Maghnia.	43
21	Charbon actif en poudre .	46
22	Charbon actif en grains	47
23	Charbon actif enextrudé	47
24	Structure de charbon actif	48
25	Représentation de la structure poreuse de charbon actif	49
26	Présentation des états de l'argile bentonite	55
27	Etapes expérimentales pour la préparation de l'échantillon argileux	57
28	Pelures de pomme de terre.	58
29	Organigramme de la méthode de synthèse du charbon actif CH-H.	59

30	ATG de l'échantillon d'argile sodique Arg-Na	67
31	Spec tres IR de l'échantillon argileux sodique	69
32	DRX de l'échantillon argileux utilisé	70
33	Spec tre IRTF des échantillons à base de charbon activé par l'acide phosphorique.	71
34	Isothermes d'adsorption/désorption du matériau adsorbant préparé.	72
35	Courbe d'étalonnage du colorant Rhodamine B, $\lambda_{\text{max}} = 554 \text{ nm}$	74
36	Evolution du rendement d'adsorption du colorant en fonction temps d'agitation pour les deux matériaux adsorbants	75
37	Modélisation du cinétique pseudo-premier ordre d'adsorption de la Rhodamine B	76
38	Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du colorant Rhodamine B sur CH-H	77
39	Evolution du rendement d'adsorption en fonction rapport m/v pour les deux types d'adsorbants	78
40	Evolution du rendement d'adsorption et de la quantité adsorbée du colorant Rhodamine B en fonction de la concentration initiale	80
41	Evolution la quantité adsorbée du colorant Rhodamine B en fonction de C_e	80
42	Ajustement à la loi de Langmuir du colorant Rhodamine B sur CH-H.	81
43	Ajustement à la loi de Freundlich du colorant Rhodamine B sur CH-H	81
44	Variation du rendement d'adsorption en fonction de la température	82
45	Variation de $\ln k$ en fonction de $1/T$ (Cas de la Rhodamine B).	83
46	Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs.	85
47	Surfaces des réponses estimées	89
48	Surfaces des réponses estimées	89
49	Surfaces des réponses estimées	90

Résumé

Cette étude concerne la comparaison d'adsorption d'un colorant organique (Rhodamine B) sur deux adsorbants : un charbon actif préparé à partir d'un déchet végétal et de l'argile bentonite. Une approche expérimentale a permis de déterminer les paramètres optimaux d'adsorption, tels que le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la quantité d'adsorbant et la température. Les résultats montrent que le charbon actif présente un rendement d'élimination plus élevé que la bentonite, bien que cette dernière offre une cinétique d'adsorption plus rapide. Le choix entre les deux matériaux dépend donc des contraintes opérationnelles (temps, coût, possibilité de régénération). L'analyse thermodynamique révèle que le processus d'adsorption est spontané et endothermique. Par ailleurs, une optimisation par la méthodologie des plans d'expériences a été réalisée pour établir un modèle mathématique liant le rendement d'adsorption à trois paramètres clés : la concentration initiale du colorant, la masse d'adsorbant par volume et la température. Cette analyse permet de quantifier les effets individuels et combinés des paramètres sur l'efficacité d'élimination.

Mots clés : Adsorption, Argile, Charbon actif, Polluant organique, Plans d'expériences

Abstract

This study compares the adsorption of an organic dye (Rhodamine B) onto two adsorbents: activated carbon prepared from plant-based waste and bentonite clay. An experimental approach was used to determine the optimal adsorption parameters, including contact time, initial dye concentration, adsorbent dosage, and temperature. The results demonstrate that the prepared activated carbon achieves a higher removal efficiency than bentonite, though the latter exhibits faster adsorption kinetics. The choice between the two materials thus depends on operational constraints (time, cost, regeneration potential). Thermodynamic analysis reveals that the adsorption process is spontaneous and endothermic. Furthermore, optimization using the experimental design methodology was performed to develop a mathematical model linking adsorption efficiency to three key parameters: initial dye concentration, adsorbent mass per unit volume, and temperature. This analysis quantifies the individual and combined effects of these parameters on removal performance.

Keywords: Adsorption, Clay, Activated carbon, Organic pollutant, Experimental design

ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى مقارنة أداء امتزاز صبغة عضوية (رودامين B) على مادتين مازتين: فحم نشط مُحضر من مخلفات نباتية وطين البنتونايت. تم اعتماد منهجية تجريبية لتحديد الظروف المثلى للامتزاز مثل: زمن التماس، التركيز الابتدائي للصبغة، كمية المادة المازة، ودرجة الحرارة. أظهرت النتائج أن الفحم النشط المحضر يتمتع بمردود إزالة أعلى مقارنة بالبنتونايت، بينما يتميز الأخير بسرعة حركية أعلى في عملية الامتزاز. وبالتالي فإن اختيار المادة المازة المناسبة يعتمد على المتطلبات التشغيلية (الوقت، التكلفة، إمكانية إعادة التدوير). كشفت الدراسة الديناميكية الحرارية أن عملية الامتزاز تلقائية وامتصاصية للحرارة. كما تم استخدام منهجية تصميم التجارب لبناء نموذج رياضي يربط مردود الامتزاز بثلاثة معايير رئيسية: التركيز الابتدائي للصبغة، كتلة المادة المازة لكل وحدة حجم من المحلول المائي، ودرجة الحرارة. وقد مكن هذا التحليل من تحديد التأثيرات الفردية والمشاركة لهذه العوامل على أداء الإزالة.

الكلمات المفتاحية : الامتزاز، الطين، الفحم النشط، الملوثات العضوية، تصميم التجارب

Sommaire

Introduction Générale	1
<i>Chapitre I : Revue bibliographique sur la pollution et les colorants</i>	
I. Généralités sur la pollution	4
I.1 Introduction	4
I.2 Définition pollution	4
I.3 Types de pollution	5
I.4 Nature de la pollution	6
I.5 Origines et sources de pollution	7
I.6 Caractéristiques des polluants	8
I.7 Méthodes de traitement	9
II. Généralités sur les colorants	9
II.1. Généralités	9
II.2. Définition des colorants	10
II.3. Structure chimique des colorants	10
II.4. Type des colorants	12
II.5. Classification des colorants	12
II.6. Mécanisme de fixation des colorants	15
II.7. Utilisation et application des colorants	16
II.8. Toxicité	16
II.9. Aperçu sur le Rhodamine B	16
Références bibliographiques	19
<i>Chapitre II : Revue bibliographique sur l'adsorption</i>	
II.1 Introduction	22
II.2. Définition de l'adsorption	22
II.3 Différents types d'adsorption	23
II.4 Description du mécanisme d'adsorption	25
II.5 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	25
II.6 les équilibres d'adsorption	27
II.7 Classification d'isotherme d'adsorption	27
II.8 Modélisation des isothermes d'adsorption	29
II.9 Cinétique d'adsorption	31
II.10 Thermodynamique d'adsorption	32
II.11 Critères du choix d'un adsorbant	33
II.12. Principaux types d'adsorbants	33
II.13 Domaine d'application de l'adsorption	34
Références bibliographiques	35
<i>Chapitre III : Revue bibliographique sur les argiles et charbons actifs</i>	
III.1 Argiles	39
III.1.1 Introduction	39
III.1.2. Définition	39

III.I.3. Structure des minéraux argileux	39
III.I.4 Classification des argiles	41
III.I.5. Propriétés physiques et chimiques de l'argile	42
III.I.6. Bentonite	43
III.2 Charbon actif	45
III.2.1 Introduction	45
III.2.1 Définition	45
III.2.3 Précurseurs des charbons actifs (Origine et fabrication)	46
III.2.4. Morphologie	46
III.2.5 Structure de charbon actif	47
III.2.6 Texture de charbon actif	48
III.2.7 Propriétés et caractéristiques physico-chimiques de Charbon actif	49
III.2.8 Domaines d'application du charbon actif	50
Références bibliographiques	51
<i>Partie expérimentale</i>	
Introduction	54
I. Réactifs et appareils utilisés	54
I.2 Appareils et instruments utilisés	55
II Préparation des matériaux adsorbants	55
II.1 Préparation de l'argile bentonite sodique	55
II.2 Préparation du charbon actif à partir des pelures de pommes de terre	58
III. Méthodes d'analyses de caractérisation des adsorbants préparés	60
III.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)	60
III.2 Analyse chimique Structurale	60
III.3 Caractérisation par spectroscopie infrarouge	60
III.4 Analyse par Diffraction Rayons X	61
III.5 Analyse par la méthode BET	61
IV Méthode de Dosage : Analyse par colorimétrie	62
V Etude paramétrique d'adsorption du colorant sur les matériaux préparés	62
V.1 Réalisation expérimentale et évaluation de l'adsorption	62
V.2 Etude cinétique	63
V.3 Etude de l'effet de la concentration initiale du colorant organique	63
V.4 Etude de l'effet du paramètre m/v	64
V.5 Etude de l'effet de la température	64
VI Optimisation par application de la méthodologie des plans d'expériences	64
Références bibliographiques	65

<i>Partie résultats et discussions</i>	
Introduction	67
I Résultats des analyses de caractérisation	67
I.1 Caractérisation de l'échantillon argileux	67
I.2 Caractérisation du charbon actif préparé	71
II Etude expérimentale d'adsorption du polluant organique	74
II.1 Etablissement de la courbe d'étalonnage	74
II.2 Etude cinétique	75
II.3 Effet du rapport m/v	78
II.4 Effet de la concentration initiale du colorant	79
II.5 Etude thermodynamique	82
III Optimisation par application de la méthodologie des plans d'expériences	84
III.1 Introduction	84
III.2 Plans de Box-behnken pour trois facteurs	85
III.3 Concept de surface de réponse	85
III.4 Présentation des résultats	86
III.5 Résolution de la matrice	87
Références	91
Conclusion générale	93

Introduction Générale

La pollution environnementale constitue une menace majeure pour l'écosystème mondial et la santé humaine. Ses origines principales incluent l'expansion urbaine, la croissance démographique, et surtout l'intensification des activités industrielles et agricoles depuis le XIX^e siècle. Parmi les diverses formes de pollution (organique, minérale, radioactive, etc.), celle générée par les colorants revêt une importance critique en raison de ses effets toxiques et persistants sur les êtres vivants.

Face à cette urgence écologique, des méthodes de traitement des eaux usées industrielles ont été développées, telles que l'adsorption, la précipitation chimique, la floculation, l'électrolyse, ou encore les procédés membranaires.

Cette étude vise à comparer les performances de deux adsorbants : un charbon actif préparé à partir de déchets végétaux et une argile bentonite naturelle pour l'élimination d'un colorant organique « Rhodamine B » en solution aqueuse.

Ce document est structuré en trois parties :

- Une première partie, consacrée à une revue bibliographique, constituée de trois chapitres :
 - ✓ Chapitre I : Ce chapitre est consacré sur la pollution organique.
 - ✓ Chapitre II : Rappel sur l'adsorption et sa théorie (type, mécanisme, cinétique, isotherme, thermodynamique, paramètres d'influence).
 - ✓ Chapitre III : Dans ce chapitre, on a présenté les propriétés du charbon actif et des argiles.
- Une seconde partie où on a présenté les réactifs, appareils ainsi que les méthodes utilisés dans ce travail.
- La troisième et dernière partie est consacrée à la présentation des principaux résultats analytiques, qualitatifs et quantitatifs, ainsi qu'à leur interprétation. Elle inclut également les résultats issus de la mise en œuvre de la méthodologie des plans d'expériences.

Enfin, ce travail est achevé par une conclusion générale qui résume l'essentiel des résultats et déductions trouvés.

CHAPITRE I

Revue bibliographique sur la pollution et les colorants



I. Généralités sur la pollution :

I.1.Introduction :

Selon l'Organisation mondiale de la santé, la pollution est devenue l'un des problèmes environnementaux les plus importants qui menacent la planète à notre époque moderne. On parle d'entrée de substances nocives ou polluantes dans l'environnement, ce qui entraîne un déséquilibre de son équilibre naturel et affecte négativement la santé des organismes vivants. Cela pourrait causer la mort prématurée de millions de personnes chaque année. Il est donc devenu nécessaire de sensibiliser les communautés et de travailler à trouver des solutions efficaces pour réduire ce phénomène et préserver l'environnement pour les générations futures [1].



Figure 1 : Pollution atmosphérique

I.2.Définition pollution :

La pollution est une modification et une détérioration de l'écosystème résultant de la propagation de matières qui ne sont pas naturellement présentes dans l'environnement, directement ou indirectement par des organismes vivants. L'introduction de tels matériaux dans la biosphère provoque des perturbations dans l'écosystème et peut être toxique pour les organismes vivants, ce qui peut nuire à la santé humaine et conduire à l'extinction de certains types spécifiques d'organismes incapables de s'adapter au changement [2].

I.3. Types de pollution :

Il existe plusieurs façons de classer la pollution en fonction de son type, et elle est divisée en trois catégories :

I.3.1. Pollution atmosphérique :

Il s'agit d'une modification de la qualité de l'air résultant de la présence de matières étrangères et d'une grande différence dans la proportion de leurs composants [3]. Cela se produit principalement directement par la fumée des usines et indirectement par les gaz des organismes vivants. Ce changement affecte négativement la santé humaine et cause des dommages aux ressources biologiques et aux écosystèmes, et affecte le changement climatique [4].

Tableau 1 : Comparaison des compositions de l'atmosphère naturelle et polluée [5].

Polluants	Atmosphère naturelle (ppb)	Atmosphère polluée (ppb)
Dioxyde de soufre	1-10	20-200
Monoxyde de carbone	120	1000-10000
Monoxyde d'azote	0.01-0.05	50-750
Dioxyde d'azote	0.1-0.5	50-250
Ozone	20-80	100-500
Acide nitrique	0.02-0.03	3-50
Ammoniac	1	10-25
Formaldéhyde	0.4	20-50
Acide formique	/	1-10
Acide nitreux	0.001	1-8
PAN	/	5-35
NMHC	/	500-1200

I.3.2. Pollution de l'eau :

L'eau est l'une des ressources naturelles les plus importantes sur le sol, et est deuxième en termes d'importance pour la vie humaine après l'air, car la Terre est constituée d'eau superficielle telle que les rivières, les lacs et les eaux souterraines[6], Néanmoins, le problème de l'eau se poursuit et les principales causes de pollution de cette eau, la révolution industrielle et la croissance de la population tels que les déchets industriels et les eaux usées déversées dans cette eau douce, car elle conduit à des changements physiques ou chimiques dans les sources d'eau et conduit ainsi à des indicateurs changeants de la qualité de l'eau naturelle, ce qui constitue une réelle menace pour tous les organismes qui vivent dans l'eau et peuvent conduire à leur extinction [7].

I.3.3. La pollution des sols :

La pollution du sol est produite à la suite de la forte concentration naturelle des composés polluants causés par diverses activités de l'homme et aussi de déchets d'organismes vivants [8].

I.4. La nature de la pollution :

La nature de la pollution est déterminée sur la base de plusieurs critères, y compris la nature du travailleur pollué et du côté environnemental, c'est-à-dire la partie affectée de l'air, de l'eau ou du sol, ainsi que de la toxicologie.

I.4.1. La pollution chimique :

Cette pollution survient à la suite de la présence de produits chimiques dans l'environnement à partir de la libération de produits chimiques à partir d'un industriel ou d'un ménage, comme l'utilisation de pesticides, de détergents ou de métaux lourds toxiques tels que le mercure, le plomb ... etc. qui affectent les hormones et provoquent des maladies excessives telles que les allergies et l'essoufflement [9].

I.4.2. La pollution physique :

Ce type de pollution se produit à la suite de matières en suspension (matériaux solides) telles que la pollution mécanique comme les eaux usées solides, la pollution thermique résultant du chauffage de l'eau dans les usines et la pollution nucléaire provenant d'éléments radioactifs provenant d'explosions d'armes nucléaires [10].

I.4.3. La pollution biologique :

Cela se produit à la suite de la présence de types étranges ou de micro-organismes qui provoquent une pathologie génétiquement modifiée dans l'environnement, à mesure que ces organismes se multiplient dans l'environnement dans lequel nous vivons et deviennent difficiles à les éliminer [11].

Il est également produit par des matières organiques fermentescibles dans les eaux continentales ou côtières, et la source de ces matières peut être les eaux usées urbaines contenant des déchets ménagers et des matières fécales ou industrielles telles que la lessive en poudre [12].

I.5. Origines et sources de pollution :

La pollution provient de différentes sources naturelles et humaines, et elle peut être (industrielle, urbaine, biologique, agricole et pollution par les déchets solides).

I.5.1. Pollution industrielle :

Les petites et grandes usines sont la principale source de déchets industriels qui est jeté dans l'environnement, ce qui provoque différents types de pollution [13].

- Vapeurs : Ces fumées des usines contiennent des gaz acides toxiques (SO_2) qui tombent avec la pluie, le CO_2 et le Co. très toxique.
- Air : Les usines utilisent fréquemment les systèmes de rinçage à poussière dans le processus de fabrication.
- Eau d'assainissement.
- Déchets.

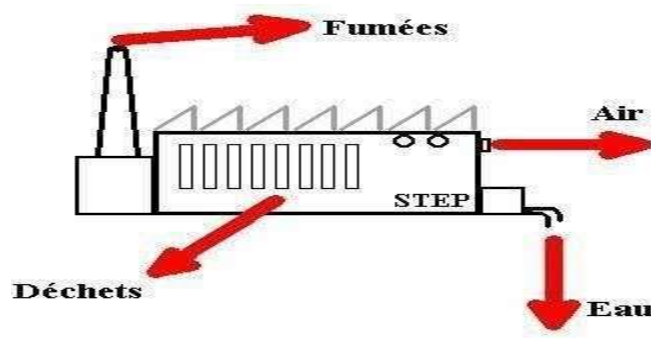


Figure 2 : Schéma de principe d'une station industrielle [14].

I.5.2. Pollution urbaine :

Ce sont quatre types [15] :

- Les gaz d'échappement qui contiennent des éléments toxiques qui provoquent le réchauffement climatique.
- Eaux usées contenant des matières en suspension et dissoutes (produits ménagers).
- Les fuites qui découlent de l'écoulement de l'eau de pluie et peuvent contenir des minéraux lourds, des produits chimiques et d'autres.
- Déchets solides comme le plastique.

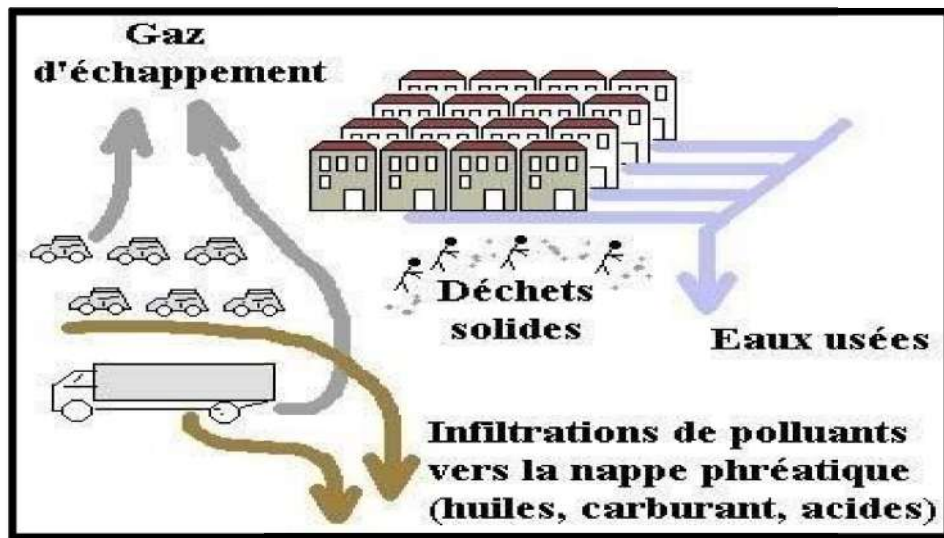


Figure 3 : Cycle de la pollution urbaine [16].

I.5.3. Pollution biologique :

Contamination des rivières ou des lacs par des eaux usées transportant des bactéries nocives, propagation d'agents pathogènes dans l'air résultant de la décomposition de carcasses ou de déchets d'animaux et prolifération d'algues nuisibles [17].

I.5.4. Pollution agricole :

La pollution agricole se produit en raison de l'utilisation fréquente de pesticides et de pesticides à base de plantes, et de l'utilisation d'engrais chimiques, car il augmente la quantité de nitrates et de phosphore qui conduit à la suffocation de l'environnement, et de l'utilisation des déchets animaux et de l'irrigation avec de l'eau contaminée qui transporte les bactéries et les matières organiques préjudiciables [18].

I.5.5. Pollution par les déchets solides :

Il varie en fonction de son type et de sa source comme le papier et le verre ... etc [19].

I.6. Caractéristiques des polluants :

En fonction de la taille ou de l'importance de la dose à l'origine du problème, on distingue deux types : les micropolluants et les macropolluants.

Les micropolluants peuvent être des substances naturelles ou artificielles et se composent de matériaux organiques ou métalliques où leurs effets sont toxiques même en faible concentration sur les organismes vivants, et les macropolluants sont de grands matériaux ou des molécules qui sont naturellement présents dans l'environnement tels que les solides coincés et organiques ... etc, et le pourcentage de sa toxicité est très faible par rapport au les

micropolluants, leur effet est évident lorsqu'il est important, c'est-à-dire lorsque leur concentration dépasse la soustraction de l'admission dans l'environnement de réception [20].

I.7. Méthodes de traitement :

I.7.1. Traitement chimique :

Parmi ses techniques les plus importantes :

- L'oxydation et la réduction : c'est-à-dire l'utilisation de matériaux oxydants tels que le chlore pour briser les composés organiques toxiques et les convertir en substances moins nocives [21].
- Précipitation chimique : ajout de produits chimiques pour former des précipités insolubles avec des polluants, comme la précipitation de métaux lourds à l'aide de sulfates [21].
- Adsorption chimique : où l'argile ou le charbon actif est utilisé pour adsorber les polluants organiques [22].

I.7.2. Traitement physique :

Cela dépend de la taille, de la densité et de l'état physique du polluant. Les techniques les plus connues sont : Sédimentation où les particules lourdes sont laissées se déposer au fond du bassin, et filtration pour éliminer les impuretés en suspension, et une ventilation pour expulser les gaz indésirables [23].

I.7.3. Traitement biologique :

Il s'agit de l'utilisation de micro-organismes pour purifier l'eau ou traiter les déchets industriels, comme les bactéries qui analysent les polluants organiques et les transforment en substances inoffensives. Cette méthode est utilisée dans les stations d'épuration et les usines, soit en présence d'oxygène (traitement aérobie), soit sans oxygène (traitement anaérobie) [24].

II. Généralités sur les colorants

II.1. Généralités :

L'histoire de la teinture artificielle remonte à la découverte de la mauvéine (aniline, le colorant de base) par William Henry Perkin en 1858 [25]. Un colorant est défini comme un produit capable de teindre une substance de manière permanente, pendant très longtemps. Le développement de l'industrie de la teinture a été étroitement lié au développement de la teinture industrielle et chimique [26]. Il existe aujourd'hui plus de 10000 colorants, mais ces colorants provoquent une pollution une fois rejetés dans l'environnement. Leur décomposition conduit souvent à la conception d'une série de traitements physiques,

chimiques et biologiques qui assurent l'élimination de divers polluants par étapes successives [27].

II.2. Définition des colorants :

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, généralement organiques. Ils contiennent des groupes responsables de la couleur appelés chromophores, ainsi qu'un groupe permettant leur fixation, appelé auxochromes [28]. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons délocalisés peuvent absorber le rayonnement lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nanomètres). Le processus de transformation de la lumière blanche en lumière colorée, par réflexion sur un objet, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective de l'énergie par les chromophores. La partie colorée est appelée chromogène. Plus un groupe chromophore est capable de céder des électrons facilement, plus la densité électronique est élevée, et plus la couleur est intense [29].

Tableau 2 : Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise [30] :

λ longueur d'onde absorbée (Å)	Couleur observé (transmise)
4000 (violet)	Jaune-verdâtre
4250 (bleu nuit)	Jaune
4500 (bleu)	Orange
4900 (bleu-vert)	Rouge
5100 (vert)	Pourpre
5300 (jaune-vert)	Violet
5500 (jaune)	Bleu nuit
5900 (orange)	Bleu
6400 (rouge)	Bleu-vert
7300 (pourpre)	Vert

II.3. Structure chimique des colorants :

Les colorants sont composés d'une partie chromophore et d'un groupe chimique permettant de réagir avec les fibres ou le milieu solvant. Ainsi, les colorants peuvent être soit solubles, soit dispersés dans un liquide. Ils peuvent être fixés à un matériau fibreux par différents types de liaisons (covalentes, ioniques, hydrogène ou Van der Waals), ou tout simplement être intégrés dans la structure cristalline lors de leur fabrication. La molécule de

colorant, contenant à la fois un auxochrome, un chromophore et un solvant, doit présenter une affinité avec les fibres et/ou les fils à teindre [31].

Tableau 3 : Principaux groupements chromophores et auxochromes [32] :

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

II.3.1. Le groupement chromophore :

C'est la partie responsable de la coloration du composant, car elle permet l'absorption de la lumière dans le domaine visible et ultraviolet. Les trois chromophores les plus importants dans les colorants organiques sont l'azobenzène, le triphénylméthane et l'anthraquinone [33].

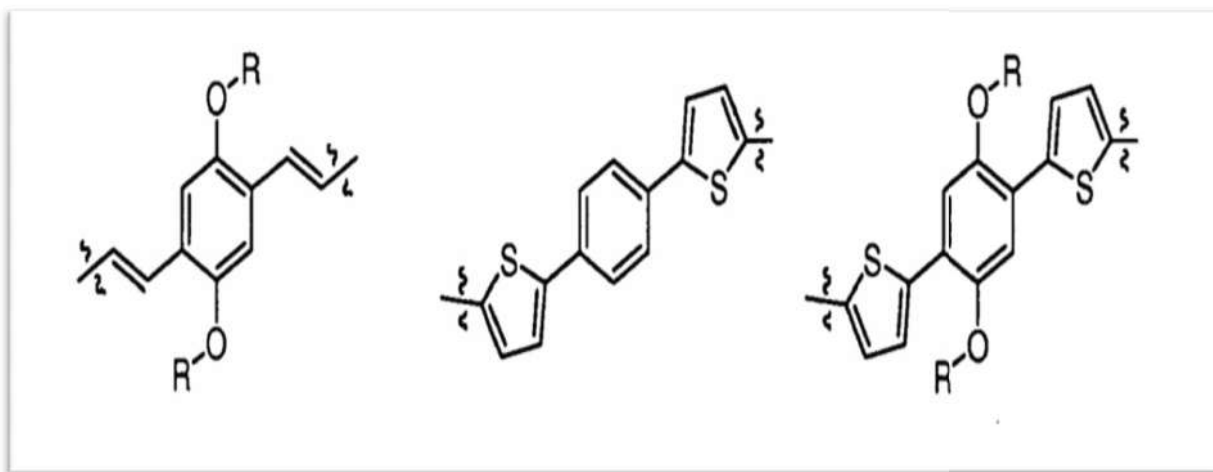


Figure 4 : Le groupement chromophore

II.3.2. Le groupement auxochrome :

Cette partie affecte l'intensité de la coloration et peut changer la couleur. La liaison de ce groupe au groupe chromophore dans la molécule de colorant permet un déplacement de l'absorption vers des longueurs d'onde plus longues dans la gamme visible [34].

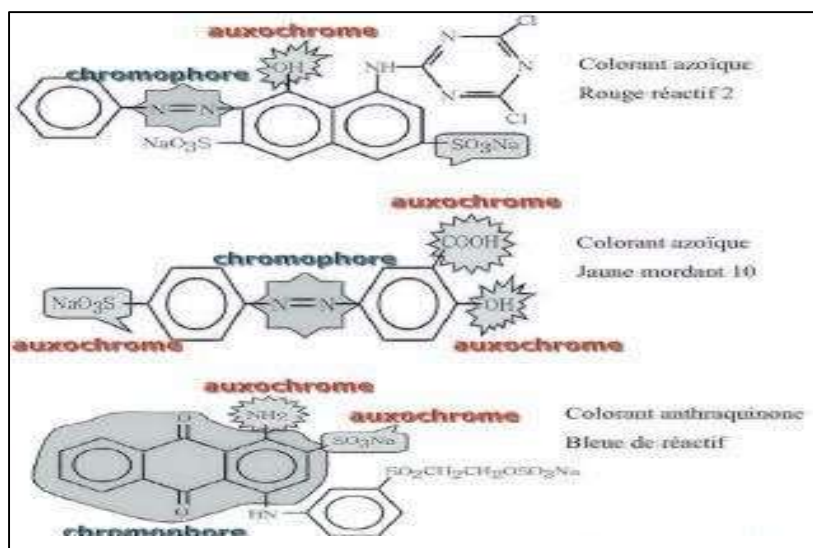


Figure 5: Le groupement auxochrome

II.4. Type des colorants :

Il existe deux types de colorants : les colorants naturels et les colorants synthétiques.

II.4.1. Colorants naturels :

Les colorants naturels sont des substances provenant de tout ce qui est végétal, des arbres et des fibres animales. Par exemple, la couleur jaune est extraite du safran, tandis que le bleu provient de l'indigo, une plante légumineuse, l'avantage des colorants naturels réside dans leur moindre dangerosité, bien qu'ils soient coûteux [35].

II.4.2. Colorants synthétiques :

Elle est principalement fabriquée à partir de produits pétroliers et de leurs dérivés (toluène, naphthalène, xylène, et anthracène), dont les propriétés sont minutieusement modifiées pour s'adapter à son utilisation, notamment dans l'industrie de la teinture et du textile, en raison de sa structure relativement simple, de sa production rapide et de la diversité de ses couleurs par rapport aux colorants naturels [36].

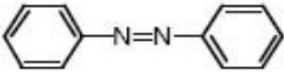
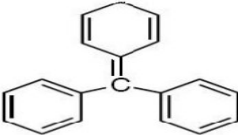
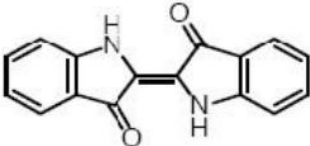
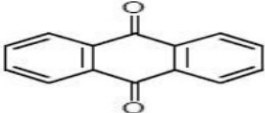
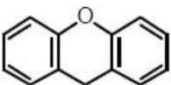
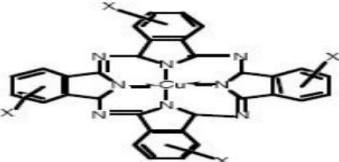
II.5. Classification des colorants :

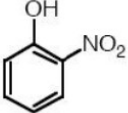
Les colorants peuvent être classés en deux voies distinctes : d'après leur structure chimique (classes chimiques) ou selon leur méthode d'application (classes tinctoriales).

II.5.1. Classification chimique :

Le classement de colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [37].

Tableau 4 : Classification chimique et structure des colorants

Classification chimique	Groupe caractéristique	Description
Les colorants azoïques		ils sont caractérisés par la présence d'un <u>groupe mentazoïque</u> également appelé <u>groupement azoïque</u>
Les colorants triphénylméthanés	 Structure du colorant triphénylméthanés	Comme le vert de malachite.
Les colorants indigoïdes	 Structure de l'indigo 2-(1,3dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one (nom IUPAC)	Ils sont dérivés de l' <u>indigo</u> .
Les colorants anthraquinoniques	 La molécule anthraquinone (9,10dihydro-9,10-dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène)	ils sont dérivés de l' <u>anthraquinone</u> .
Les colorants xanthènes	 Structure moléculaire d'un colorant xanthènes	
Les colorants phtalocyanines	 structure de phtalocyanine. Exemple : phtalocyanine de cuivre	

Les colorants nitrés et nitrosés		
-------------------------------------	---	--

II.5.2. Classification tinctoriale [37] :

➤ Colorants anioniques (acides) :

- Se dissolvent dans l'eau grâce aux groupes sulfonates ou carboxylates.
- Utilisés pour teindre les fibres animales (laine, soie et certaines fibres acryliques modifiées).
- Des liaisons ioniques se forment entre les groupes amine des fibres et les groupes acides du colorant.

➤ Colorants basiques (cationiques) :

- Sels d'amines organiques bien solubles dans l'eau.
- Se fixent sur les sites ioniques négatifs des fibres (comme les fibres acryliques).
- Produisent des couleurs vives et résistantes.

➤ Les colorants de cuve :

- Insolubles dans l'eau, mais réduits en composés incolores solubles.
- Ils pénètrent dans les fibres de coton, de lin et de laine, puis s'oxydent pour retrouver leur couleur originale.

➤ Les colorants de mordants :

- Contiennent des groupes fonctionnels qui réagissent avec les sels métalliques (comme le chrome, le cuivre).
- Forment des complexes colorés stables avec les fibres.

➤ Les colorants directs :

- Attirés par les charges électrostatiques des fibres (en particulier cellulosiques).

Ne nécessitent pas de mordant et possèdent une structure moléculaire plane.

➤ Les colorants dispersés :

Poudre insoluble dans l'eau, utilisée avec les fibres synthétiques (comme le polyester).
Se diffusent dans les fibres à haute température.

➤ Les colorants alimentaires :

Ajoutés pour améliorer ou restaurer la couleur des aliments.

Ils reflètent les préférences des consommateurs pour des couleurs vives ou « naturelles » dans les produits alimentaires.

II.6. Mécanisme de fixation des colorants [38] :

Le processus de fixation des colorants sur les fibres s'effectue grâce à une structure composée de quatre composants principaux :

- **Groupe dissolvant** : facilite la dissolution du colorant.
- **Chromogène** : responsable de la couleur
- **Groupe réactif** : forme des liaisons avec les fibres.
- **Support** : maintient les composants ensemble.

Le mécanisme de fixation dépend de réactions chimiques et physiques telles que :

Les forces de Van der Waals, liaisons hydrogène et les interactions hydrophobes.

La formation de liaisons covalentes via des interactions électrostatiques (lorsque des charges opposées existent entre le colorant et les fibres) est le facteur clé pour assurer la stabilité de la fixation. Ces mécanismes varient en fonction de la composition chimique du colorant et du type de fibre.

Tableau 5 : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [39]

Classe de colorant	Fixation (%)	Fibres utilisées
Acide	80-93	Laine, nylon
Azoïque	90-95	Cellulose
Basique	97-98	Acrylique
De cuve	80-95	Cellulose
Direct	70-95	Cellulose
Dispersé	80-92	Synthétique
Réactif	50-80	Cellulose
Soufré	60-70	Cellulose

II.7. Utilisation et application des colorants :

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [40] :

- L'industrie textile
- L'industrie de matières plastiques (pigments).
- L'industrie du bâtiment : peintures (pigments).

- L'industrie pharmaceutique (colorants)
- L'industrie des cosmétiques.
- L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

II.8. Toxicité :

II.8.1. Toxicité sur la santé humaine :

- Les colorants artificiels provoquent des réactions allergiques telles que l'asthme, l'eczéma et les infections cutanées [41].
- Certains colorants (tels que ceux contenant des amines et des azoates) peuvent provoquer des tumeurs cancéreuses, notamment dans la vessie et le foie [42].
- Le colorant tartrazine provoque des effets secondaires tels que des démangeaisons, un gonflement, de l'urticaire et une inflammation nasale [42].

II.8.2. Toxicité des milieux aquatiques [43] :

- La pollution de l'eau par les résidus de colorants industriels réduit l'oxygène dissous, ce qui menace les organismes aquatiques (poissons, plantes, micro-organismes).
- Les colorants sont lents à se biodégrader en raison de leur composition chimique complexe, ce qui prolonge leur survie dans l'environnement et perturbe l'équilibre naturel (en inhibant par exemple la croissance des plantes aquatiques).

II.9. Aperçu sur le Rhodamine B :

La rhodamine B est un composé organique utilisé comme colorant fluorescent dans divers domaines tels que le suivi du mouvement de l'eau (pour déterminer les directions d'écoulement et le volume) via des fluoromètres et dans des applications biotechnologiques telles que la microscopie à fluorescence et la cytométrie de flux. Il est également utilisé en microbiologie avec l'auramine O pour colorer les bactéries acido-résistantes telles que les mycobactéries. Il présente une émission de lumière à 610 nm dans le laser, avec son efficacité quantique d'éclairage variant en fonction du solvant (par exemple, 0,65 dans l'éthanol basique et 0,49 dans l'éthanol normal) [44]. Sa solubilité atteint 50 g/L dans l'eau et 400 g/L dans l'acide acétique à 30%. Il est recommandé de le conserver dans des récipients en verre pour éviter qu'il ne soit absorbé par le plastique, et d'éviter de l'exposer à l'eau chlorée, qui le dissout. Ce composé est polyvalent en raison de ses propriétés fluorescentes facilement détectables et de son faible coût [45].



Figure 6 : Rhodamine B

II.9.1. Propriétés physico-chimiques de Rhodamine B :

Le tableau suivant représente quelques propriétés physico-chimiques de Rhodamine B.

Tableau 6 : Les propriétés de Rhodamine B

Propriétés chimiques	
Formule brute	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃
Masse molaire	479,01 ± 0,028 g/mol
Propriétés physiques	
T° fusion	210-211 °C
Solubilité	50 g.L ⁻¹ à 20 °C dans l'eau
Masse volumique	0,79 g.cm ⁻³

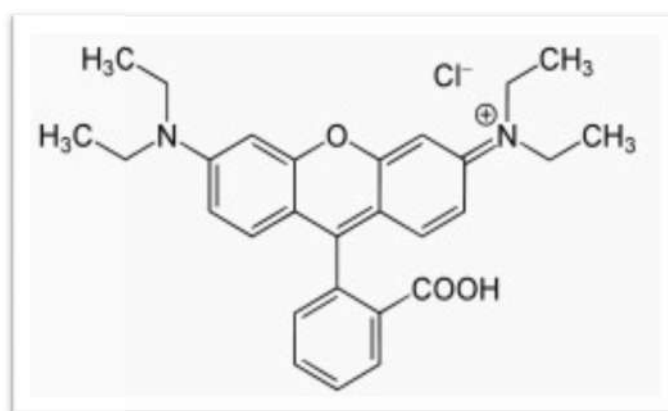


Figure 7 : Structure chimique de la Rhodamine B.

Références bibliographiques :

- [1] F.Jarrige,T. Le Roux, " La Contamination du monde Une histoire des pollutions à l'âge industriel ", pages 11 à 20. (2017)
- [2] BouchibtiK 2016 .La pollution.
[http://www.pollution.com.sitew.com/#definition_de_la_pollution.](http://www.pollution.com.sitew.com/#definition_de_la_pollution)
- [3] Atmosud : Votre observatoire de la qualité de l'air
- [4] S. LAURE, " La Pollution atmosphérique," Rapport national, France, 21 P, (1996).
- [5] AOURAGH, L. :Etude de la Qualité de l'Air Urbain au Niveau de la Ville de Batna : Cas du Transport Routier. Thèse de doctorat :Gestion des Risques.Université Hadj-Lakhdar, Batna, Institut d'Hygiène & Sécurité Industrielle, Dép Hygiène & Sécurité Industrielle 2015.
- [6] JengH ., Encyclopedia of Cancer and Society. Ed. Graham Colditz. , Los Angeles: Sage Publications Inc, (2007).
- [7] " La pollution des eaux, ses origines et natures diverses", 1 octobre 2022.
- [8] F. Colin, "Pollution localisée des sols et des sous-sols par les hydrocarbures et par les solvants chlorés, " Académie des sciences, rapport N°44, éditions TEC & DOC, (2000).
- [9] AICHA,N et DILMI,N. : utilisation des résidus végétaux secs (noyaux de rhamnus d'une zone de hodna. m'sila. algérie) dans le domaine préservation environnemental. mémoire master académique : ecologie des milieux naturels. universite mohamed boudiaf -m'sila, faculte des sciences ,departement des sciences de la nature et de la vie, 2018.
- [10] M.allah. Adsorption du bleu de méthylène par charbon actif. Université EchahidHamma Lakhdar. El Oued(2018)
- [11] O. Insaf and Noria, " La pollution biologique",2020.
- [12] RamadeF.,(2005).Eléments d'écologie : écologie appliquée 6 e d'éd. Belgique : SNEL Grafics, [Dépôt légal, pp 223-30](#)
- [13] Pollution industrielle: causes, solutions, types de pollution,(magazine-racines.fr).
- [14] <http://www.cotebleue.org/Images/pollindus>« Schéma d'une station industrielle » .
- [15] Les différentes formes de pollution (kanak.fr).
- [16] <http://www.cotebleue.org/Images/pollindus>«Cycle de la pollution urbaine »
- [17] Carey R-O. et Migliaccio K. W. (2009) « Contribution of wastewatertreatment plant effluents to nutrientdynamics in aquaticsystems » a review. EnvironmentalManagement: 205- 217.
- [18] " Qu'est-ce qu'un effluent et comment les traiter», JC France Industriel, 2022.
- [19] Kalloum S. (2012) « Etude des paramètres physico-chimiques de la digestion anaérobie des déchets organiques » Thèse de Doctorat. Mostaganem : Université Abdelhamid Ibn Badis.
- [20] Schenk M-F., Van-Vliet A-J H., M-J-M. Smulders L-J-W-J. et Gilissen. (2006):« Strategies for prevention and mitigation of hayfever "Allergymatters: new approaches to allergyprevention and management» Experimental Plant Sciences, 131-143.

- [21] O.KACHEHA HAYAT, H.MARWA, B.Amara Zineb, " bibliographique sur la synthèse d'un composite a base HDL-Charbon et leur application dans l'adsorption de micropolluants". Université EchahidHamma Lakhdar. El Oued .2021
- [22] " La pollution de l'eau d'origine industrielle" - panorama, Bretagne, page 10, 2008.
- [23] Khalil, A.Traitement des eaux polluées: Méthodes physiques, chimiques et biologiques. Éditions Dar El-Ilm, Alger, (2019).
- [24] BEN MADANI ,H et KHAREF ,R. : utilisation des résidus secs (noyaux d'abricot dans m'sila) dans le domaine de traitement des eaux mémoire. master académique : ecologie des milieux naturels. universitemohamedboudiaf - m'sila, faculte des sciences, departement des sciences de la nature et de la vie, 2019.
- [25] Perrin R, pierre S.J. "Chimie industrielle» 2eme édition,). (1999).
- [26] H. Nozet, « Textiles chimiques - Fibres modernes ». Edition Eyrollès, Paris, 1976.
- [27] Hedi Ben Mansour, OualidBoughzala, dorraDridi, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira et Ridha Mosrati de l'eau Les colorants textiles sources de contamination de l'eau :CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement', Revue des sciences, Volume 24,numéro 3, 2011.
- [28] F. Benamraoui, "Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés a partir des résidus de l'agriculture, " Mémoire de magister en génie des procédés, optiongénie chimique, université de SETIF, Pp : 5, (2014).
- [29] FIANDRIN-BlettyM .Technologie et Chimie des Textiles. Edition Cépaduès, 1976.
- [30] JUSTER N. J., Color and Chemical Constitution, California Association of Chemistry Teachers, Journal of Chemical Education, 39 (11) (1962), pp. 596-601.
- [31] F .DIEVAL, J. François FAFET, L'expertise technique et scientifique de référence, 2022.
- [32] W. Derafa, " Synthèse et caractérisation de ligands bases de Schiff et leurs complexes de métaux de transition – Etude électrochimique, élaboration d'électrodes modifiées et tests d'efficacités électro-catalytiques," Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas – Sétif-1, (2016).
- [33] Z. Jamal et N. Amina, "Méthodes de traitement des eaux polluée par les colorants " Mémoire Master Académique université M'SILA ,2019.
- [34] Bouhelassa, M., Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif. 2017.
- [35] G. Simont, "Guide des techniques de l'ennoblissement textile," Chapitre 11, Edition Industrie Textile, (1982).
- [36] R. Perrin, J.P. Scharef, "Chimie industrielle", Tome 2, Edition Masson Paris, (1995).
- [37] ZHENWANG L, ZHENLUC L, JARANJAN L. The pt dyemolecular structure and itschromophoriclumnescencesmechanism, 15thwordconference on non-destructive testing , Rome. 15-21 october 2000.
- [38] WALACE.T.R. Traitement biologique de l'eau de teinture synthétique et un textile eaux usées industrielles contenant des colorants azoïque composés. Ces MASTER de génie des sciences de l'environnement, Faculté de Virginie, Institut Polytechnique juin (2001).
- [39] DOS Santos A.B, Reactivedecolourisation of deys by thermophilicanaerobicgranularsludge. These.

- [40] Crepy M.N. "Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologie- dermatologie professionnelle hôpital Cochin, (2004).
- [41] D.M. Young, D. Maridassoug, Cinétique des reactions hétérogènes, Ed Masson, (1982).
- [42] K. E., Noll., V., Gouranis, Hou."AdsorptionTechnology for Air and water Pollution Control" LEWIS Publishers Ed., INC, USA(1992).
- [43] A., Manceau, H. Marcus, and Tamura, N., . Quantitative speciation of heavymetals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In:Fenter, (2002).
- [44] GILBIN.R Caractérisation de l'exposition des écosystèmes aquatiques à des produits phytosanitaires : spéciation, biodisponibilité et toxicité (2001).
Exemple du cuivre dans les eaux de ruissellement de parcelles viticoles (Roujan, Hérault, France). L'Université de Genève.
- [45] GoyerR.A and Lehlmen M.A .Toxicology of trace elements. Edition John Willey and Sons(1977).

CHAPITRE II

Revue bibliographique sur l'adsorption



II.1 Introduction :

Le processus d'adsorption, dont le terme a été initialement proposé par le scientifique "Kaiser" en 1881 pour le distinguer de l'absorption gazeuse (où les molécules pénètrent la matière), est l'une des technologies modernes les plus marquantes, revêtant une importance environnementale cruciale. Ce processus repose sur un phénomène physique ou chimique grâce auquel les molécules toxiques présentes dans les déchets liquides ou gazeux se fixent à la surface des matériaux solides [1], en faisant une solution idéale pour éliminer un large spectre de polluants. Grâce à son efficacité unique, les techniques d'adsorption sont utilisées à l'échelle mondiale comme un pilier central des stratégies de lutte contre la pollution et des procédés d'assainissement environnemental à travers divers domaines [2].

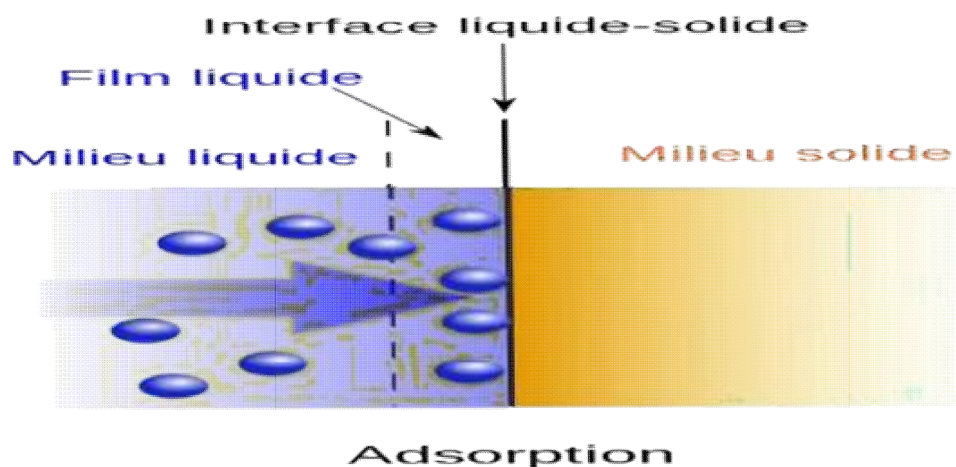


Figure 8 : Illustration du phénomène adsorption.

II.2. Définition de l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial qui se produit lorsque des molécules d'une substance liquide ou gazeuse (appelée adsorbat) adhèrent à la surface d'un solide (appelé adsorbant), sous l'effet de forces d'attraction de surface non compensées, conduisant à la formation de liens entre les particules et la surface [3]. Ce phénomène spontané résulte du transfert de matière à travers l'interface entre deux phases non miscibles (comme gaz/solide ou liquide/solide), entraînant une concentration élevée de molécules en surface sans affecter la structure interne de l'adsorbant. Ce processus est un mécanisme d'accumulation physique et/ou chimique de substances sur les surfaces, où les matériaux adsorbés sont transférés depuis la phase liquide ou gazeuse pour se déposer sur le solide, provoquant ainsi une modification de la concentration aux zones de contact entre les différentes phases [4].

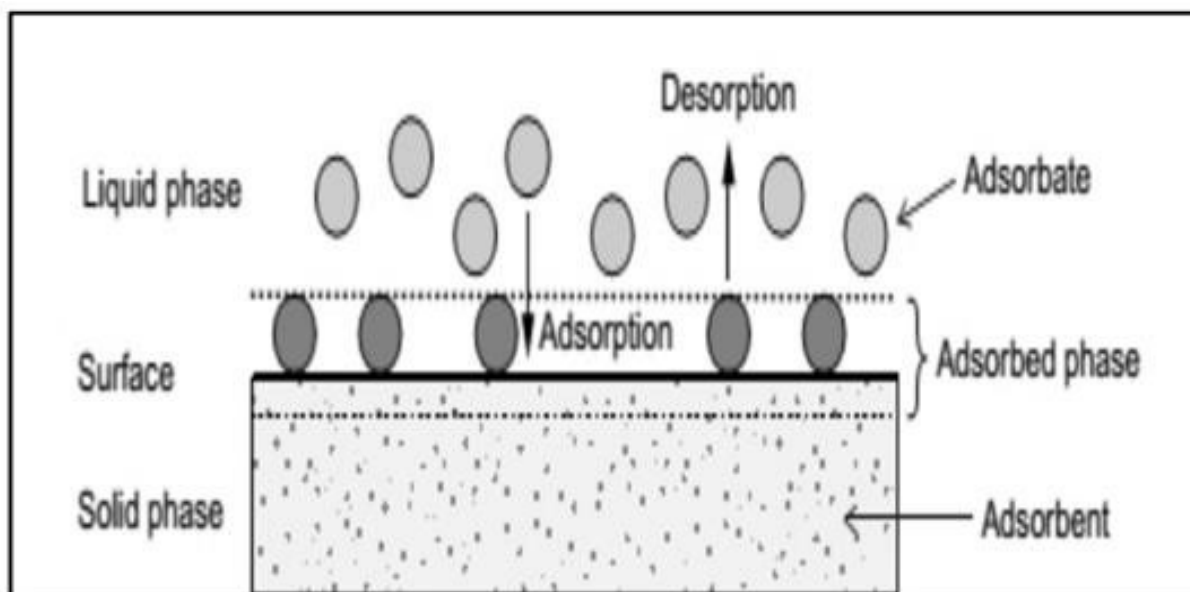


Figure 9 : Les termes de base sur l'adsorption.

II.3 Les différents types d'adsorption :

La distinction entre l'adsorption physique et chimique repose sur la nature des liaisons créées entre la molécule et la surface du solide, ainsi que sur la quantité d'énergie générée lors de la fixation des molécules à la surface [5].

II.3.1 Adsorption chimique :

L'adsorption chimique (ou chimisorption) est un processus irréversible résultant de réactions chimiques impliquant la formation de liaisons covalentes ou hydrogènes entre l'adsorbat et la surface adsorbante, accompagnées d'une modification profonde de la distribution des charges électroniques des molécules adsorbées, entraînant la rupture de leurs liaisons originales et une réorganisation de leur structure et de leurs propriétés électroniques. Ce phénomène atteint son achèvement lorsque tous les sites actifs de la surface établissent des liaisons avec les molécules adsorbées, les forces impliquées étant analogues à celles régissant les liaisons chimiques classiques (covalentes ou ioniques). Ce processus se caractérise par une chaleur d'adsorption élevée qui diminue progressivement avec l'augmentation de la quantité adsorbée, attribuée à l'hétérogénéité de la surface et à la répulsion entre les molécules adsorbées. Ces interactions conduisent également à la formation de nouveaux composés à la surface, transformant les molécules adsorbées en un état radicalement différent de leur nature en phase gazeuse ou liquide, confirmant ainsi leur caractère transformationnel irréversible [6].

II.3.2. Adsorption physique:

L'adsorption physique (ou physisorption) est un processus où les molécules se fixent à la surface d'un adsorbant grâce à des interactions faibles telles que les forces de Van der Waals et les liaisons électrostatiques, sans altération de leur structure moléculaire interne [7]. Ce type d'adsorption se caractérise par sa réversibilité totale: l'équilibre s'établit lorsque les taux d'évaporation et de condensation s'égalisent. Il se produit généralement dans des conditions de températures basses, proches du point d'ébullition de la phase adsorbée, et avant que la pression du gaz n'atteigne sa pression de vapeur saturante. Ce phénomène est non spécifique, reposant sur des propriétés physiques générales plutôt que sur une sélectivité chimique, ce qui en fait un mécanisme dynamique réversible modulable par les conditions environnementales [8.9]

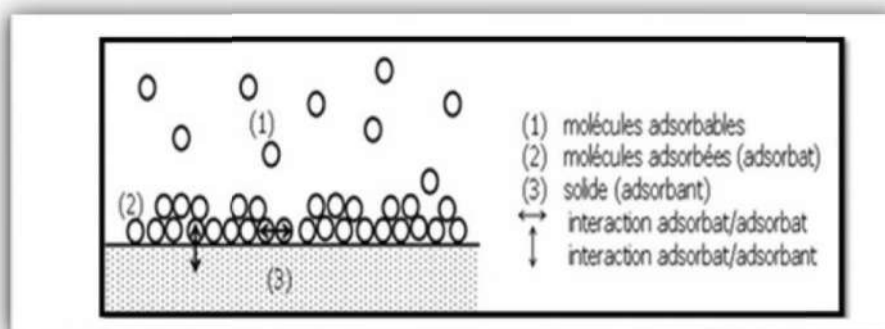


Figure 10 : Schéma de l'adsorption physique [10].

Tableau 7 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption Chimique
Types de liaison	Liaison de Van der Waals	Liaison chimique
Température du Processus	Relativement faible comparée à T d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la T d'ébullition de l'adsorbât
Individualité des molécules	Individualité des molécules conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de T	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/mole	Supérieur à 10 kcal/mole
Énergie mise en jeu	Faible	Élevée
Type de formation	Formation en multicouches	Formation en monocouche

II.4 Description du mécanisme d'adsorption:

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La Figure 11 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

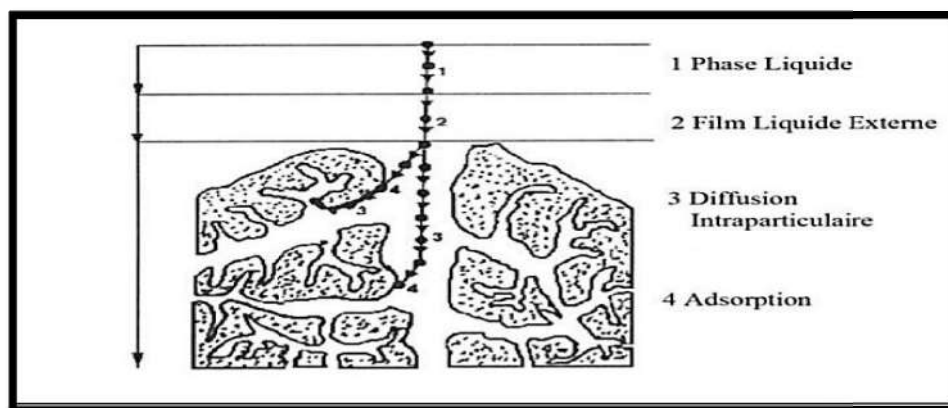


Figure 11 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur matériau microporeux [11].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [11] :

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

II.5 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption :

L'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont [12] :

- Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles.
- Les caractéristiques de l'adsorbat : polarité, solubilité et poids moléculaire.

- Les conditions opératoires : La concentration en adsorbat ; La quantité d'adsorbant ; Le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant ; Le pH du milieu ; La vitesse d'agitation ; La température de la solution.

➤ **La température :**

L'adsorption physique se produit à basse température (phénomène exothermique), tandis que l'adsorption chimique nécessite des températures plus élevées (phénomène endothermique). Le contrôle de la température est essentiel dès le début du processus [13].

➤ **Agitation :**

L'agitation influence la distribution des molécules de colorant dans la solution. Une agitation optimale accélère l'homogénéisation de la suspension et l'atteinte de l'équilibre. La vitesse d'agitation affecte la cinétique de diffusion, mais pas la capacité d'adsorption finale [14].

➤ **PH :**

Le pH modifie la structure de l'adsorbant, de l'adsorbat et les mécanismes d'interaction, ce qui en fait un paramètre clé dans les études d'adsorption [15].

➤ **La surface spécifique :**

Plus la surface spécifique (surface accessible par unité de masse) est grande, plus l'efficacité d'adsorption est élevée. Les adsorbants à grande surface spécifique sont donc privilégiés [13].

➤ **Masse de l'adsorbant :**

L'impact de la masse dépend de la porosité du substrat. Pour une analyse précise, il faut utiliser des substrats non poreux [15.16].

➤ **Nature des groupements fonctionnels :**

Les groupements fonctionnels à la surface de l'adsorbant déterminent sa capacité d'adsorption, même si d'autres propriétés (comme la surface) jouent un rôle [13].

➤ **Solubilité de l'adsorbat :**

Une faible solubilité de l'adsorbat augmente généralement la constante d'adsorption. Des corrélations existent entre cette constante et d'autres propriétés moléculaires [17].

➤ **Polarité :**

Une polarité similaire entre l'adsorbant et l'adsorbat optimise l'adsorption. Les solutés polaires interagissent mieux avec des adsorbants polaires [17].

➤ **Structure moléculaire de l'adsorbat :**

Une structure moléculaire volumineuse remplit rapidement les pores, réduisant les sites disponibles et conduisant à une saturation précoce avec de faibles rendements.

➤ **Masse moléculaire de l'adsorbat :**

Les molécules de faible masse moléculaire se déplacent plus rapidement, augmentant leur probabilité d'être adsorbées [13].

II.6 les équilibres d'adsorption :

Pour décrire l'équilibre d'adsorption à l'interphase liquide/solide, il est recommandé de présenter la variation de la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (Q_e) en fonction de la concentration restante dans la solution (C_e) à l'équilibre à une température constante en employant l'équation suivante [18] : Où :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

- V : volume de la solution (L).
- C_0 : concentration initial de l'adsorbat dans la phase liquide (mg/L). à $t = 0$
- C_e : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L).
- m : masse de l'adsorbant (g).

❖ L'allure de l'isotherme varie selon le couple adsorbat - adsorbant étudié.

II.7 Classification d'isotherme d'adsorption :

On distingue deux classifications :

7.1. Classification de Giles :

➤ **Classe S :**

Les isothermes de classe S se caractérisent par une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Dans ce cas, le solvant entre en compétition avec le soluté pour occuper les sites d'adsorption de la surface [19].

➤ **Classe L :**

Les isothermes de classe L présentent une concavité initiale orientée vers le bas à faible concentration, reflétant une réduction progressive des sites d'adsorption libres au cours du processus [20].

➤ **Classe H :**

La partie initiale de l'isotherme de classe H est quasi verticale, indiquant une adsorption élevée même à des concentrations extrêmement faibles. Cela résulte d'interactions très fortes entre les molécules adsorbées et la surface [21].

➤ **Classe C :**

Les isothermes de classe C affichent une relation linéaire à faible concentration, résultant d'une compétition équilibrée entre le solvant et le soluté pour l'accès aux sites d'adsorption [22].

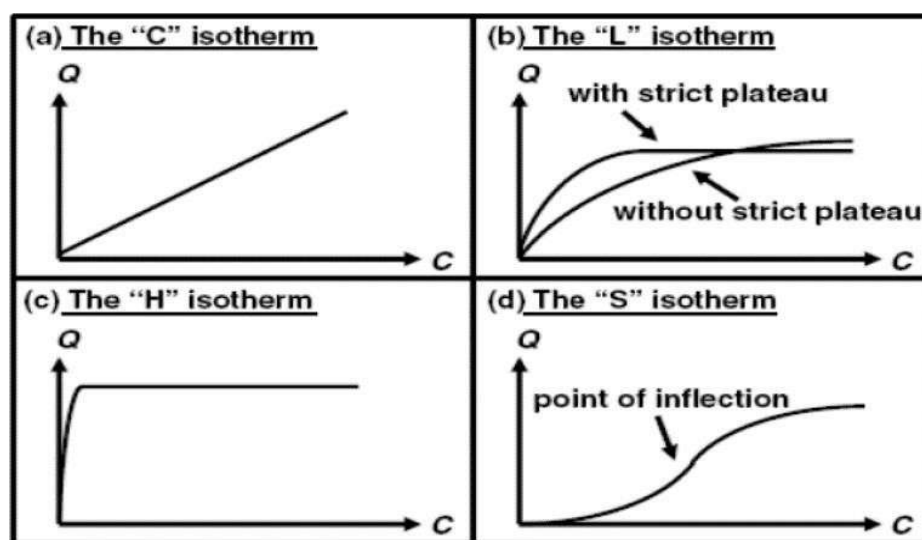


Figure 12 : Les quatre types d'isothermes selon le classement de Giles.

7.2. Classification de l'IUPAC [23.24] :

➤ **Type I :**

Les isothermes de type I indiquent une adsorption en monocouche ou le remplissage complet de micropores, avec saturation lorsque le volume disponible est entièrement occupé. Elles traduisent une forte interaction adsorbant-adsorbat et sont totalement réversibles sur toute la plage de pression.

➤ **Type II :**

Les isothermes de type II correspondent généralement à une adsorption multicouche sur des surfaces non microporeuses, ou à une combinaison entre le type I (remplissage de micropores) et une adsorption multicouche sur la surface externe.

➤ **Type III :**

Les isothermes de type III, plus rares, montrent une formation de couches polymoléculaires dès le début de l'adsorption. Cela indique une faible affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, mais des interactions adsorbat-adsorbat intenses.

➤ **Type IV :**

Les isothermes de type IV résultent souvent d'une combinaison entre le type II (adsorption forte mais limitée). Elles présentent des paliers caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse et homogène.

➤ **Type V :**

Les isothermes de type V reflètent des interactions fortes entre les adsorbats. L'hystérésis observée lors de la désorption indique la présence de mésopores où la vapeur se condense en formant un ménisque à courbure élevée.

➤ **Type VI :**

Les isothermes de type VI présentent des paliers distinctifs associés à une adsorption multicouche sur une surface non poreuse et hautement homogène.

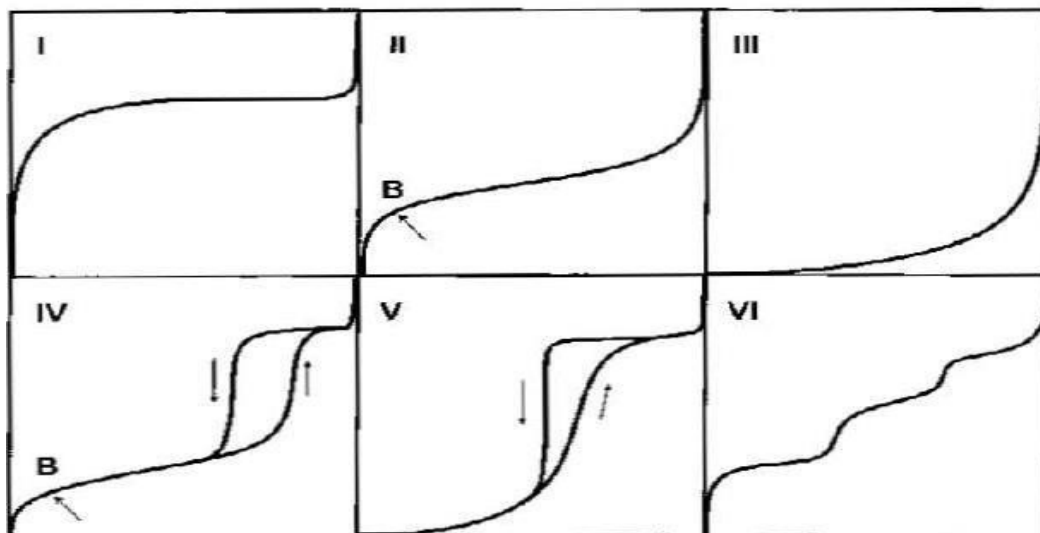


Figure 13 : les six types d'isothermes selon la classification IUPAC.

II.8 Modélisation des isothermes d'adsorption :

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant.

Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes, sont : Le modèle de Langmuir, Modèle de Freundlich, Isotherme BET, Le modèle de Temkin.

8.1 Le modèle de Langmuir :

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918, repose sur les hypothèses ci-dessous [25] :

- L'existence des sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant.

- Une seule molécule peut s'adsorber par site.
- Chacun de ces sites à la même affinité pour le soluté en solution.
- Les interactions entre les molécules adsorbées et leurs voisines sont négligées.
- L'adsorption se fait en une seule couche complètement saturée.

L'équation d'isotherme de Langmuir est écrite sous la forme suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

- C_e : Concentration à l'équilibre, exprimée en (mg/l).
- q_e : Quantité du produit adsorbée par unité de masse d'adsorbant exprimée en (mg/g).
- q_m : Capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).
- K_L : Constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

La linéarisation de l'équation de Langmuir donne :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e} \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} \quad (3)$$

8.2. Modèle de Freundlich :

L'isotherme de Freundlich présentée en 1926, repose sur les hypothèses suivantes [26] :

- Les sites actifs ont des niveaux d'énergie différents.
- Chaque site actif peut fixer plusieurs molécules.
- Le nombre de sites actifs n'est pas déterminé.

L'équation de Freundlich est écrite sous la forme suivante :

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

- C_e : Quantité adsorbée par gramme du solide.
- q_e : Quantité du produit adsorbée par unité de masse d'adsorbant exprimée en (mg/g).

- K : Constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide.
- $1/n$: Constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour adsorbant.

La linéarisation de l'équation de Freundlich donne :

$$\text{Log } q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log c_e \quad (5)$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log k_f$

II.9 Cinétique d'adsorption :

Afin d'étudier le mécanisme d'adsorption, des modèles de pseudo-premier ordre et de pseudoseconde ont été appliqués qui sont donnés dans les équations suivantes [29] :

9.1. Modèle pseudo-premier ordre:

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e et la quantité Q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergren [30].

La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (6)$$

- q_e : quantité d'adsorbant à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg /g).
- t : le temps de contact (min).
- k_1 : Constante de vitesse d'adsorption pour premier ordre.

L'équation peut se mettre sous la forme :

$$\frac{dq_t}{q_e - q_t} = k_1 dt \quad (7)$$

L'intégration de l'équation donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (8)$$

9.2. Modèle pseudo-second ordre:

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Le modèle du pseudo-second ordre (Eq12) permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible [31] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

Après intégration conduit à l'équation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (10)$$

- k_2 : constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g/mol.min).
- q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).
- Q_e : La quantité adsorbée à l'équilibre.

k_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à

l'origine de :

$$\frac{t}{q_t} = f(t) \quad (12)$$

II.10 Thermodynamique d'adsorption :

La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère permettant de distinguer la chaleur d'adsorption Adsorption chimique et adsorption physique.

La variation de l'énergie libre de Gibbs ΔG° peut être comparée à Coefficient de

distribution de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant (K_d) L'équation suivante [32] :

$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln K_d \quad (13)$$

A l'équilibre on 'a :

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (14)$$

D'où :

$$\ln K d = -\Delta G^{\circ} / R \quad (15)$$

Nous savons, d'après les lois de la thermodynamique, des solutions que la variation de l'enthalpie libre est donnée par la relation suivante :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} \quad (16)$$

Calcule ΔS^0 par l'équation ci-dessous :

$$\Delta S^0 = - \frac{\Delta G^0 - \Delta H^0}{T} \quad (17)$$

En remplaçant la valeur de ΔG^0 de l'équation(18) dans l'équation (16), nous obtenons l'équation suivante :

$$\ln K = \frac{\Delta H^0}{\Delta R} \times \frac{1}{T} - \frac{\Delta S^0}{R} \quad (18)$$

Le coefficient de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution est défini par l'équation suivante :

$$k_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (19)$$

II.11 Critères du choix d'un adsorbant :

Le choix d'un adsorbant dépend de beaucoup de critères à commencer par sa capacité d'adsorption et la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption est elle-même fonction de la concentration de l'adsorbat et des conditions opératoires lors de l'adsorption (température, pression, composition du gaz à traiter...). Un critère également très déterminant est le degré de sélectivité souhaité. Les propriétés mécaniques et thermiques de l'adsorbant doivent aussi être prises en compte : résistance mécanique, chaleur d'adsorption, résistance thermique, conductivité... Enfin, le prix de l'adsorbant constitue aussi l'un des principaux critères de choix d'un adsorbant [33].

II.12. Principaux types d'adsorbants :

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels les plus courants sont : Charbons actifs ; Zéolithes ; Gels de silice ; Alumines actives ; Les argiles ; Les adsorbants à base de polymère [34].

II.13 Domaine d'application de l'adsorption :

Les procédés d'adsorption sont largement employés en raison de leur simple design et leur facilité d'utilisation. Elle est appliquée dans des domaines très variés tels que [35] :

- La pétrochimie : pour la séparation de paraffine dans les coupes de kérosène en utilisant des zéolithes comme tamis moléculaires.
- La chimie : pour le traitement du gaz naturel c'est-à-dire pour l'élimination de mercure par charbon actif.
- Le séchage : par l'intermédiaire des argiles jouant le rôle de tamis moléculaire afin d'adsorber l'eau contenue dans le gaz naturel.
- La pharmacie : le charbon actif utilisé, en tant qu'adsorbant, lors des intoxications médicamenteuses pour soulager les malades.
- L'environnement : le traitement des eaux potables sur lit de charbon actif granulaire pour enlever les goûts et les odeurs résiduels, élimination de polluants dans les eaux résiduaires industrielles ou alimentaires.

Références bibliographiques :

- [1] N. Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir, 2008.
- [2] Nora SEDIRA. Etude de l'adsorption des métaux des sur un charbon actif issu de noyaux de dattes [MEMOIRE de MAGISTER]. Souk-Ahras : Université Mohamed Chérif MassaadiaSoukAhras ;2012-2013.
- [3] OUIKENE Samir, CHEMEUR Nawel.Etude comparative entre un adsorbant utilisé à la station de traitement des eaux de Taksebt et des adsorbants préparés à base de grignon d'olive [MEMOIRE DE MASTER].TIZI OUZOU :UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI TIZI OUZOU ; 2014-2015.
- [4] L.NAIDJA, Elimination du colorant oronge en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, mémoire de magistère en chimie, université de Mentouri Constantine, 2010, p 23.
- [5] El Azzouzi , 1999 ; Mechrafi , 2002.
- [6] R. Gaboriaud , "Thermodynamique, éléments fondamentaux de l'énergétique et de la cinétique chimique. ed , " ellipses, Paris (1998).
- [7] TALIDI Abdallah. Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée [THÈSE DE DOCTORAT] : UNIVERSITÉ MOHAMMED V – AGDAL ; 2005-2006.
- [8] M.A. Slasli, « Modélisation de l'adsorption par les charbons micro poreux : Approches théorique et expérimentale ». Thèse de doctorat ; Université de Neuchâtel, 2002.
- [9] C. D. S. Tomlin, The pesticide manual: a world compendium, British Crop Protection Council,Farnham, Surrey, 11ème édition, 1997.
- [10] MAZOUZ manel, KhelaifiaLemya.Evaluation du pouvoir d'adsorption d'un charbon actif commercial [Mémoire de MASTER]. BOUAGHI : UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI OUM EL BOUAGHI ; 2017-2018.
- [11] M. MEHKALEF BENHAFSA Fouad. Fixation de certaines molécules organiques polluantes des eaux (colorant Victoria Bleu Basique) par divers adsorbants [Thèse de doctorat].SIDI BEL ABBES : UNIVERSITE DJILLI LIABES – SIDI BEL ABBES ; 2018-2019.
- [12] Sid Nabila. Valorisation des déchets agro-alimentaires (cas des coquilles de noix et grains d'olive) [Mémoire de Master]. Ouargla : UNIVERSITE OUARGLA;2019.
- [13] C.D.S.Tomlin.« The pesticide manual, a world compendium; British Crop Protection Council».Farnham, Surrey, 11eme Edition. (1997) p. (68-125).
- [14] D.Flora, K.E.Wetterhahn. « Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity». LifChemi Reports .7 (1989) p. (69-244).

- [15] N.Yahiaoui. «Etude de l'adsorption des composés phenoliques des margines d'olive surcarbonate de calcium : hydroxyapatite et charbon actif ». Mémoire de magister, Université M. Mammeri de Tizi Ouzou, Alger. (2012).
- [16] E.Guibal. « Separation and Purification Technology,SepPurifTechnol». 38 (2004) p. (43).
- [17] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron 31. (1980) p. (385-427).
- [18] M.A. Rashid, D.E. Buckley, K.R.Robertson. « Decantaminaton of textile wastewater bypowderedactivatedcarbon». Geoderma, 8 (1992) p.(11-18).
- [19] T. Sato;R.Ruch. « Stabilization of Colloidal Dispersions by PolymerAdsorption». Ed: Dekker.New York, Surfactant Science Series, 9. (1980).
- [20] C.D.S.Tomlin.« The pesticide manual, a world compendium; British Crop Protection Council».Farnham, Survey, 11eme Edition. (1997) p. (68-125).
- [21] R. N.Young, R.G.Cloutier, P. Wity, C. Geot. Journal, 25. (1993) p. (33-45).
- [22] E.Guibal. « Separation and Purification Technology,SepPurifTechnol». 38 (2004) p. (43).
- [23] T.C. Chiou, L.J.Peters, V.H.Freed. « A physical concept of soil-water equilibria for nonionicorganiccompounds».J. Environmental Science and Technology, 11 (1979) p. (475 –478).
- [24] E.L. Slejko, M.Dekker. « Adsorption technology: a step by stepapproach to processevaluation and application». Ed:M.Dkker. New York, (1985) p. (135).
- [25] J .Weber, R. McKinley, L.Katz, Sorption phenomene in effects on contaminant transport, Water. Research, 1991.
- [26] H.Freundlich, Ueber die adsorption in loesungen. Engelmann, Leipzig, 1906.
- [27] G.Hananekheira,G.Khadidja, “ISOTHERMES D’ADSORPTION D’UN POLLUANT DE L’INDUSTRIE TEXTILE», Abdel Hamid Ibn Badis Université – Mostaganem,2021.
- [28] M. Smisek and S. Cerny, “New books-Active carbon: Manufacture, properties, and applications,” AnalyticalChemistry, vol. 42, no. 14, pp. 81A-81A, 1970.
- [29] M. Naushad, A.A. Alqadami, Z.A. AlOthman, et al., Adsorptionkinetics, isotherm andreusabilitystudies for the removal of cationicdyefromaqueousmediumusing arginine modifiedactivatedcarbon, Journal of MolecularLiquids(2019).
- [30] S.Dermel., D. Medjedoub. "Adsorption Du Colorant Rouge Sandocryl Par Les Déchets De Phosphates Algeriens Beige Et Noir". Thèse De Master, Université A. Mira, Bejaïa.2013.
- [31] Y.-S. Ho, G. McKay, “Sorption of dyefromaqueous solution by peat,” Chemical engineering journal, vol. 70, no. 2, pp. 115–124, 1998.
- [32] L. Lva, J. Hea, Min Wei, D.G. Evansa. “ Yue DuanaUptake of chloride ion fromaqueous solution by calcinedlayered double hydroxides:Equilibrium and kineticstudies “ .Water Research. (2006).
- [33] M.L Sekirifa, “ Etude des propriétés adsorbants des charbons activés issus des noyaux dedattes. application au traitement d’effluent aqueux ,” Thèse du doctorat, université BadjiMokhtar –Annaba.(2013).

- [34] Temmar Amina Née Ben Bouabdallah, "Synthese D'un support polypyrrole intercalé dans labentonite. applications a l'élimination des métaux lourds (Cr^{6+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+})," Thèse de doctorat, université M'hamed Bougara-Boumerdes, (2016).
- [35] D.T. Thanhminglana, , Efficient use of hybrid materials in the remediation of aquatic Environment contaminates with micropollutant diclofenac sodium., . Chem. Eng. J., 2015.

CHAPITRE III

Revue bibliographique sur les argiles et charbons actifs



III.1 Les argiles

III.1.1 Introduction :

L'origine du terme " argile " remonte au mot grec argilos, dérivé d'argos (signifiant "blanc "), qui passa au latin sous le nom d'argilla. On pense que cette dénomination est liée à la couleur claire de l'argile utilisée dans la fabrication de la céramique antique. La large disponibilité de l'argile dans la nature a contribué à ses multiples usages à travers les époques. Le XVIII^e siècle a vu les premières tentatives scientifiques d'étudier sa composition grâce aux analyses chimiques du kaolin, tandis qu'au XX^e siècle, les scientifiques ont pu en établir une définition précise grâce à des techniques avancées comme la diffraction des rayons X et l'analyse granulométrique. Aujourd'hui, l'argile conserve son statut de matériau essentiel dans divers domaines : de la construction (notamment les types riches en dioxyde de silicium (SiO_2) et en oxyde d'aluminium (Al_2O_3), en passant par les industries céramiques et artisanales, jusqu'à des applications spécialisées dans la médecine et la poterie (1).

III.1.2. Définition :

L'argile est une matière première d'origine volcanique et est un minéral dominé par une partie fine inférieure à 2 microns des roches et du sol. L'argile ou la roche argileuse est un mélange de minéraux et d'impuretés cristallines, souvent sous forme hydratée, lamellaire ou fibreuse, comme l'argile sableuse, l'argile calcaire, l'argile marnes et l'argile bitumineuse (2).

III.1.3. Structure des minéraux argileux :

Les minéraux argileux sont constitués d'un empilement de feuillets séparés par des intervalles qu'on appelle espace interfoliaire. L'association du feuillet et de l'espace interfoliaire représente l'unité structurale du minéral phylliteux.

I.3.1. La maille cristalline (3) : C'est la structure élémentaire du cristal. Le feuillet est constitué de deux types de motifs cristallins : type tétraédrique et type octaédrique.

- **I.3.1.1. Type tétraédrique :** Le silicium occupe le centre d'un tétraèdre dont les quatre sommets sont occupés par quatre ions d'oxygène.

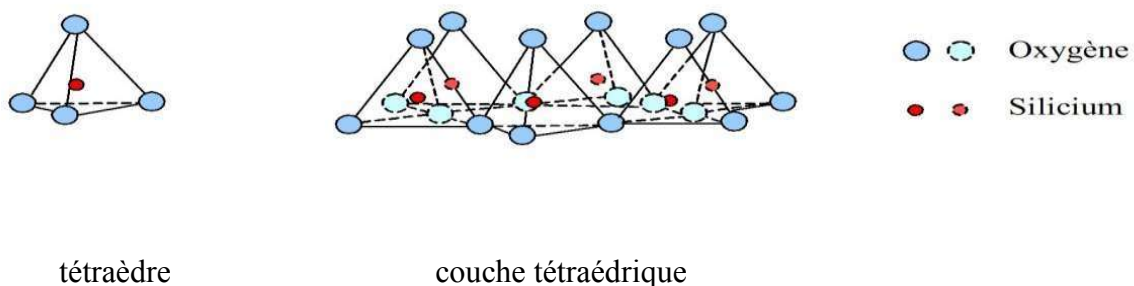


Figure 14 : Type tétraédrique de motif cristallin.

➤ I.3.1.2. Type octaédrique :

Ce type de motif cristallin correspond au cas où un atome d'aluminium ou de magnésium est au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par les ions O^{2-} ou OH^- . La figure suivante représente la structure d'un octaèdre alumineux.

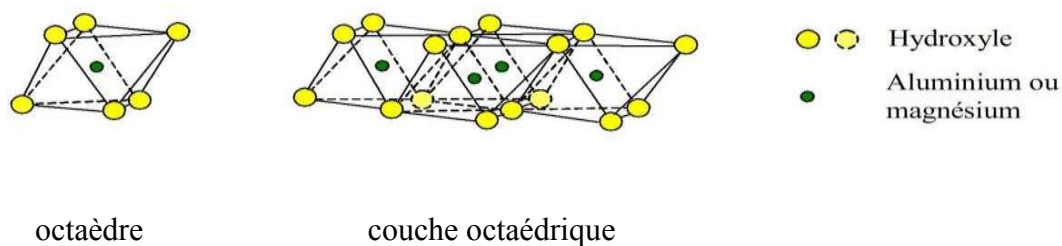


Figure 15 : Type octaédrique de motif cristallin.

I.3.2. Feuillet :

Le feuillet est formé par l'assemblage cohérent de couches tétraédriques et octaédriques. Cette structure est très stable et bien organisée, et se présente sous deux formes: le type (T/O) et le type (T/O/T) (4).

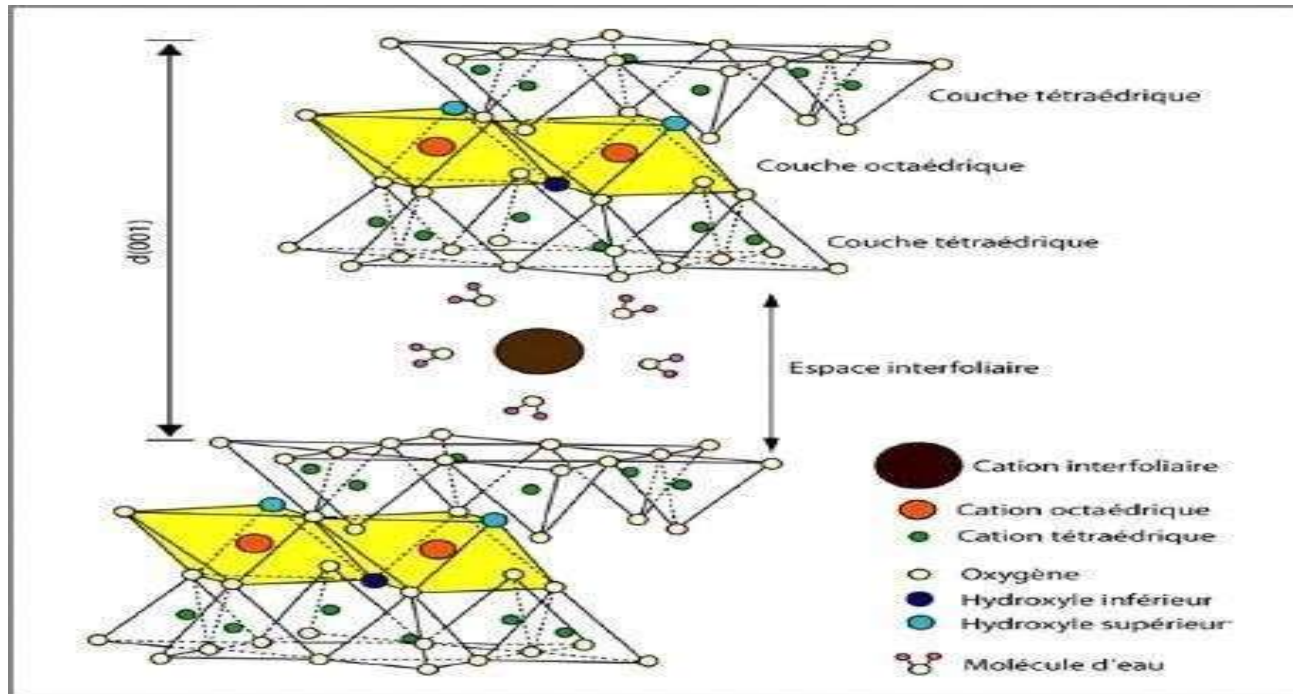


Figure 16 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2/1 (5).

III.I.4 Classification des argiles (6.7) :

Les différents types d'argile sont caractérisés par le nombre de couches octaédriques (O) et tétraédriques (T), et le nombre de cations qui remplissent les cavités hexagonales, où l'on distingue trois types de minéraux.

- **I.4.1. Famille de type 1:1 ou TO :** ce feuillet est formé par la juxtaposition d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique d'épaisseur 7 Å, c'est la famille de la kaolinite.

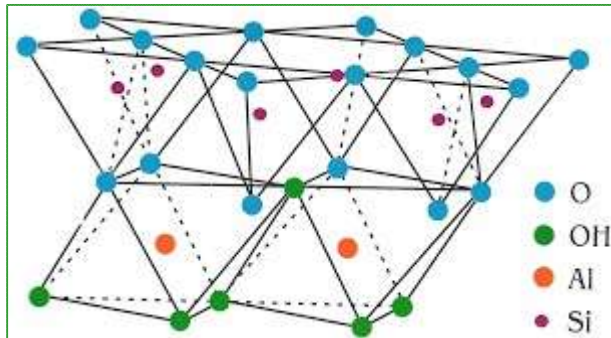


Figure 17 : Feuillet de type 1:1 (TO)

- **I.4.2. Famille de type 2:1 ou TOT :** ce type résulte de la combinaison d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédriques d'épaisseur 10 Å, c'est la famille des micas.

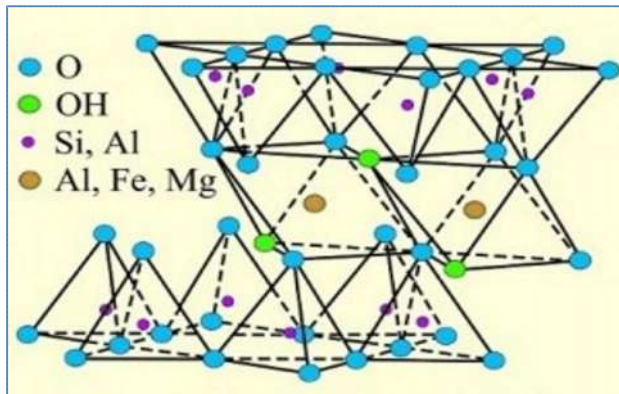


Figure 18 : Feuillet de type 2:1 (TOT)

I.4.3. Famille de type 2:1:1 ou TOTO : ce type est issu de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques. L'épaisseur est de 14 Å, c'est la famille des chlorites.

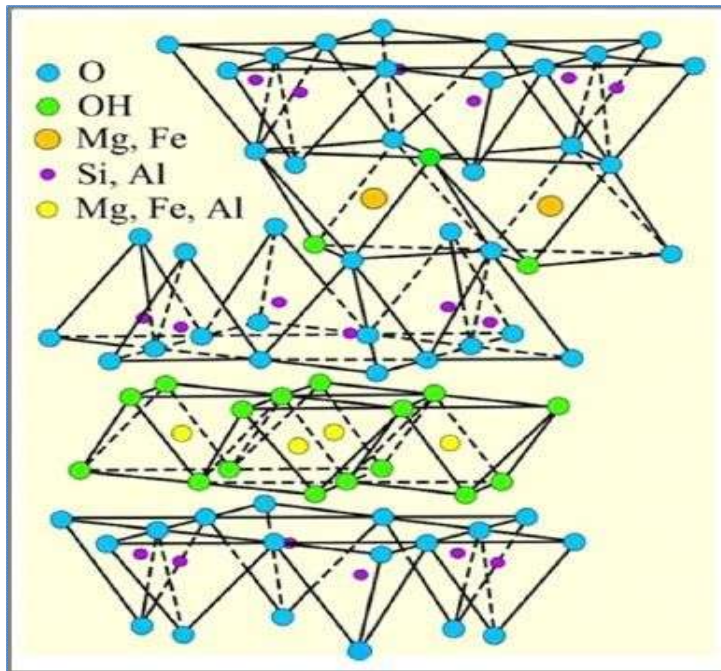


Figure 19 : Feuillet de type 2:1:1 (TOTO).

❖ Les principaux groupes de minéraux argileux sont classés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 8 : Classification des principaux groupes de minéraux argileux et leur espèces.

Groupe de minéraux argileux	Espèce minérale	Structure T (couches de tétraèdre) O (couche d'octaèdre)
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O ; T-O
Smectite	Montmorillonite Saponite Beidellite	Minéraux à 3 couches T-O-T ; T-O-T H ₂ O, cations
Chlorite	Chlorite	Minéraux à 3 couches T-O-T-O T-O-T-O

III.1.5. Propriétés physiques et chimiques de l'argile :

- **Degré d'eau :** Certains minéraux argileux peuvent intégrer des molécules d'eau dans leur structure cristalline, entraînant une augmentation de l'espace interfoliaire (gonflement) par hydratation.
- **Capacité d'échange cationique (CEC)(8) :** La CEC mesure la capacité de l'argile

à échanger des cations (ex: calcium, sodium) dans 100g d'échantillon calciné, exprimée en mEq/100g.

Kaolinite: CEC très faible (structure neutre).

Smectites: CEC élevée (charge négative forte).

Illite: CEC faible malgré sa charge négative élevée.

- **Charge des surfaces argileuses :** La charge de surface de l'argile varie selon l'organisation des feuillets cristallins (ex: smectites à forte charge négative) et la nature des impuretés minérales (9).
- **Surface spécifique de l'argile :** La surface spécifique représente la surface totale par gramme d'argile (unité: m^2/g), variant selon le type de minéral (ex: les smectites ont une surface spécifique supérieure à la kaolinite) (10).
- **Adsorption :** L'adsorption est utilisée pour purifier l'eau en fixant les polluants à la surface de l'argile, avec possibilité de régénération des adsorbants (11).

III.1.6. La bentonite :

III.1.6.1. La définition:

La bentonite est une roche argileuse à structure friable et fine, appartenant à la famille des silicates hydratés d'alumine (montmorillonite). Sa couleur varie selon les composants minéraux et les impuretés (organiques ou oxydes métalliques) qui la constituent. Sa formule chimique reflète sa composition complexe (12) :

Formule générale :

$\text{Si}_4(\text{Al}(2-1) \text{Rx}) (\text{OH}, \text{H}_2\text{O}) (\text{Cez}, n\text{H}_2\text{O})$

ou $\text{Si}_4(\text{Al}(2-1) \text{Rx}) (\text{H}_2\text{O})_n$

Symboles : R: Éléments métalliques (Mg, Fe, Mn, Zn, Ni).

Ce: Cations échangeables (Ca, Na, Mg).



Figure 20: Bentonite wilayat Maghnia.

I.6.2. Origine de l'argile bentonite :

L'éruption volcanique résultant de l'altération hydrothermale des cendres riches en verre conduit à la formation de nouveaux minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de FortBenton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) (13).

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement l'ouest algérien).

On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Bouhrara) (14).

I.6.3. Types de bentonites :

On distingue trois types de bentonites par rapport à leur pouvoir de rétention de molécules organiques, qui sont (15) :

- **La bentonite sodique naturelle** : elle possède un fort pouvoir de gonflement et une grande capacité d'absorption.
- **La bentonite calcique naturelle** : elle a une capacité de gonflement et une absorption moindres que la bentonite sodique.
- **La bentonite activée** : il s'agit d'une bentonite calcique activée par le carbonate de sodium afin d'améliorer ses propriétés.

I.6.4. Propriétés:

La bentonite se distingue par des propriétés physicochimiques uniques,

Suivantes (16) :

- Une activité de surface élevée (affinité pour l'eau et les composés chargés positivement).
- Une capacité d'adsorption remarquable.
- Des caractéristiques illustratives de son origine géologique native.

I.6.5. Utilisations :

En raison de son faible coût ainsi que de ses propriétés physiques et chimiques, il peut être utilisé dans de nombreux domaines industriels, à savoir (17) :

- Forage de puits et de pétrole.
- Fonderie : utilisé dans la préparation du sable et la production de moules en fer et en acier.
- Agglomération : production de granulés de minerai.
- Construction et génie civil.
- Environnement : pour le traitement des eaux usées.

- Traitement des huiles et des graisses.
- Agriculture : utilisé comme complément alimentaire pour les animaux et comme adjuvant dans la production de granulés d'aliments pour animaux.
- Pharmacie, cosmétiques et marchés médicaux : utilisé dans les crèmes protectrices industrielles et comme agent de détoxification contre les métaux lourds.

III.2 Charbon actif

III.2.1 Introduction :

Le charbon actif est l'un des adsorbants les plus importants et les plus utilisés dans l'industrie. Ce procédé est considéré comme l'un des meilleurs moyens de contrôle environnemental, selon l'Agence américaine de protection de l'environnement (18).

Historiquement, et plus précisément dans l'Égypte ancienne, il a été utilisé pour la première fois à des fins médicales vers 1500 av. J.-C. (19). Il a ensuite été appliqué pour la première fois à la décoloration du sirop de sucre en 1794. Au début du XXe siècle, grâce aux connaissances scientifiques accumulées dans ce domaine, les techniques d'adsorption ont été développées. Et Après la Première Guerre mondiale, il a été utilisé dans la fabrication de masques pour se protéger contre les gaz toxiques (20).

II.2. La définition :

Le charbon actif (activé) est une substance noire et inodore, dérivée de matières premières riches en carbone, et traité pour augmenter sa surface. Il se caractérise par une structure inerte à pores fins, lui conférant une surface spécifique très élevée, allant de 100 à 2000 m²/g. Grâce à sa surface semi-polaire et sa structure poreuse, il possède une capacité d'absorption très élevée, ce qui le rend efficace pour piéger diverses substances (21).

II.3. Précurseurs des charbons actifs (Origine et fabrication) :

Le charbon actif est l'un des premiers adsorbants produits industriellement, fabriqué à partir d'une large gamme de matières carbonées d'origine organique ou minérale (22).

Il peut être préparé à partir de toute matière première peu coûteuse, à condition qu'elle soit riche en carbone et faible en composants inorganiques. Les sources courantes incluent: le bois, le charbon, le coke, les coques de noix de coco, les graines de fruits et les dérivés pétroliers (23).

Il est préparé par carbonisation de ces matériaux, suivie de procédés d'activation.

- **La carbonisation** : est un processus de décomposition thermique des matières carbonées en absence d'oxygène, à des températures comprises entre 600 et 800 °C, sous un flux continu de gaz inerte (sans oxygène), dans le but d'éliminer les substances non carbonées. Ce

procédé donne au matériau une structure poreuse limitée (avec une surface spécifique d'environ $10 \text{ m}^2/\text{g}$), ce qui lui confère une faible capacité d'adsorption (24).

➤ **Activation** : par l'élimination du goudron et l'obturation des pores, elle se fait en deux étapes (25) :

- **Étape d'activation physique** : elle est réalisée entre 800 et 1000 °C en présence d'un courant électrique faible, l'oxydant étant l'air, la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou un mélange de ces gaz, dans le but d'élargir les pores existants et de créer de nouveaux pores.
 - **Étape d'activation chimique** : elle est effectuée à une température entre 400 et 800 °C à l'abri de l'air, par imprégnation de la matière première avec une solution concentrée d'un agent oxydant, l'utiliser avec du bois. Ensuite, elle est lavée et séchée pour obtenir du charbon actif.
- ❖ Le degré d'imprégnation de la matière première par l'agent oxydant détermine la structure poreuse finale. Après activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse polydispersée: les pores présentent des formes et des tailles variées. La distribution des pores dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions d'activation. Ainsi, les propriétés physico-chimiques du charbon actif peuvent varier même pour une même matière initiale (26).

II.4. La morphologie :

Les formes de charbon actif les plus utilisés sont CAP, CAG et CAE

II.4.1. Charbon actif en poudre (CAP) :

Il s'agit de charbon actif broyé, qui se présente sous la forme de particules dont la taille varie de 1 à 100 μm , caractérisée par une grande surface intérieure et une petite zone d'étalement. Il est généralement utilisé dans la purification et le traitement des déchets liquides (27).



Figure 21 : Charbon actif en poudre (28)

II.4.2. Charbon actif en grains (CAG) :

Est un matériau composé de granules de forme irrégulière, dont la granulométrie varie

entre 0,2 et 5 mm (29). Il se caractérise par des pores fins, une grande surface interne et une surface externe relativement réduite. En raison de ces propriétés, sa cinétique d'adsorption est plus lente que celle du charbon actif en poudre (CAP), ce qui le rend adapté aux applications de traitement en phase liquide et gazeuse (27).



Figure 22 : *Charbon actif en grains*(28).

II.4.3. Charbon actif extrudé (CAE) :

Ce type de carbone a un diamètre de 0,8 à 5 mm et se présente sous une forme cylindrique. Il est utilisé dans les applications d'adsorption en phase gazeuse en raison de sa résistance mécanique élevée et de sa faible teneur en poussière (30).



Figure 23 : *Charbon actif en extrudé* (28).

II.5. Structure de charbon actif :

Le charbon actif se caractérise par une microstructure poreuse, dont la structure cristalline est formée de couches planes d'atomes de carbone, similaires aux cycles aromatiques (31). Les atomes sont répartis de manière aléatoire dans le réseau cristallin, favorisant la formation de groupes fonctionnels aux bordures des microcristaux, les dimensions de ces microcristaux varient entre 5 et 150 Angströms, chaque microcristal étant composé de 5 à 200 feuillets séparés par une distance de 3,6 Å (32). Les groupes fonctionnels responsables de l'adsorption des polluants sont : les groupes carboxyliques, les anhydrides carboxyliques, les phénols, les carbonylés, et les lactones (33).

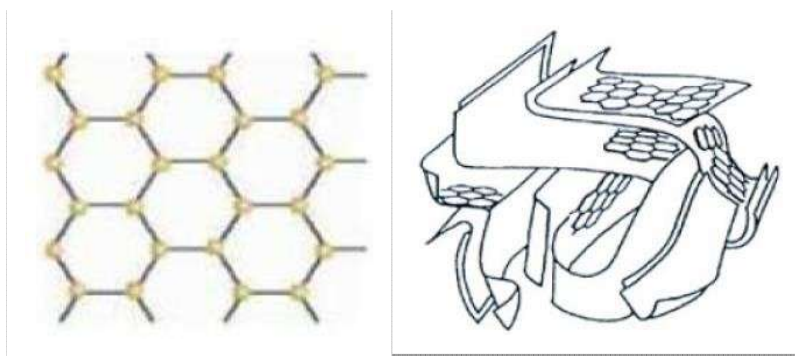


Figure 24 : *Structure de charbon actif (34).*

II.6. Texture de charbon actif :

Ses propriétés dépendent de la matière première utilisée et des techniques de préparation appliquées. Il se caractérise principalement par sa surface spécifique et sa porosité :

➤ Surface spécifique :

Elle correspond à la superficie totale des pores (interne et externe) par unité de masse, généralement exprimée en mètres carrés par gramme (m^2/g). Elle représente la surface disponible pour l'adsorption des molécules, la surface spécifique du charbon actif varie entre 500 et 1500 m^2/g (22).

➤ Porosité:

Elle désigne le volume total des pores ou des vides présents dans le charbon actif, exprimé en centimètres cubes par gramme (cm^3/g). Sa valeur typique se situe entre 0,20 et 0,60 cm^3/g (19).

❖ **DUBININ** a classé les pores en trois catégories différentes :

Tableau 9 : Classification de DUBININ 1960 (22).

Désignation	Micropores	Mésopores	Macropores
Rayon moyen des pores (nm)	< 2	_ 50	>50
Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	400 _ 900	20 _ 70	0,5 _ 2
Volume poreux ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	0,2 _ 0,6	0,02 _ 0,1	0,2 _ 0 8

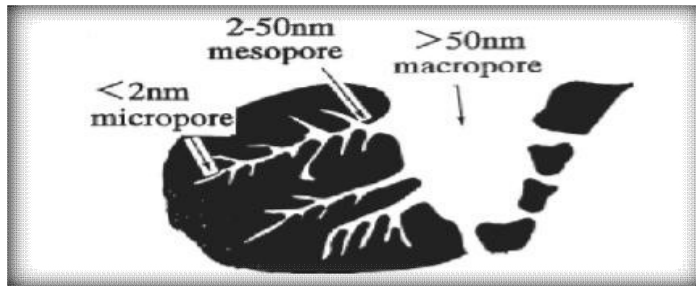


Figure 25 : Représentation de la structure poreuse de charbon actif (35).

Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif, les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption (32).

II.7. Propriétés et caractéristiques physico-chimiques de Charbon actif :

Les principales propriétés du charbon actif sont (36 ;37) :

➤ **La granulométrie :**

- Mesure de la taille des particules via tamisage standardisé après séchage.
- Variabilité des tailles des granulés rend impossible une étude statistique précise.
- Résultats exprimés en pourcentage du poids total.

➤ **La dureté :**

- Résistance à l'abrasion, la sédimentation et les vibrations.
- Facteur clé pour la conception des systèmes de traitement et leur durabilité.
- Dépend de la matière première et du degré d'activation.

➤ **Taux de cendres :**

- Fraction inorganique inerte obtenue par combustion à 650-1000°C.
- Composition: sels de calcium et oxydes métalliques.
- Un taux élevé améliore la qualité du charbon actif.

➤ **La surface spécifique de l'absorbant :**

- Déterminée par la méthode B.E.T., reliant la quantité adsorbée à la pression et la température.
- Les mésopores facilitent le transport des fluides, les micropores sont les sites d'adsorption.

➤ **Fonction de la surface :**

- Groupements fonctionnels (acides carboxyliques, phénoliques) augmentent la polarité et l'affinité pour l'eau.

- Caractérisation via pH, spectroscopie IR, et méthode de Boehm.

II.8. Domaines d'application du charbon actif :

Le charbon actif est utilisé dans plusieurs domaines (37), notamment :

➤ **Dans le domaine médical :**

- Il est utilisé pour éliminer les infections et les toxines causées par certaines maladies.

➤ **Dans le domaine industriel :**

- Extraction de l'or, de l'argent et des métaux
- Purification des produits pharmaceutiques, chimiques et alimentaires, tels que le sucre ou les huiles végétales, etc. .

➤ **Dans le domaine environnemental :**

- Traitement des eaux usées.
- Purification de l'air pollué.

➤ **Dans le domaine chimique :**

- Catalyseur dans les réactions chimiques.

Références bibliographiques :

- (1) HARRAT, M., Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique Etude sur site: unité Maghreb céramique de Touggourt. , Université de Ouargla-Kasdi Merbah, 2007.
- (2) F. Belaib, « Etude expérimentale de l'effet de la l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption » Thèse de doctorat de l'université de Constantine- Algérie, 2006.
- (3) Caillère S., Henin S. et Rautureau M., « minéralogie des argiles : Classification et Nomenclature (Tome 1) », Ed. Masson, pp. 9, 107 et 114, Paris, 1982.
- (4) AIPEA(association internationale pour l'étude des Argiles),newsletter n°32,february1996.
- (5) D.M. Moore, R.C. Reynolds, « X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals », 2nd edition, Oxford University Press, 1997.
- (6) B. Högbom, Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar, Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar, 35 (1913) 151-156.
- (7) T. Henmi, K. Wada, Morphology and composition of allophane, American Mineralogist, 61 (1976) 379-390.
- (8) Célini, N., Traitement des argiles par plasma froid pour leur utilisation comme charges de nanocomposites argile-polymère. 2004, Thèse de doctorat Ph. D soutenu en à l'Université du Maine Faculté des
- (9) Benguella, B., Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorantstextiles en solution. 2009, Thèse de Doctorat de l'Université de Tlemcen.
- (10) Valencia, F., Caractérisation des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par l'essai au bleu de méthylène. 2008, Université Laval.
- (11) Dali-Youcef, Z., H. Bouabdasselem, and N. Bettahar, Élimination des composés organiques par des argiles locales. Comptes Rendus Chimie, 2006. 9(10) : p. 1295-1300.
- (12) Colin A., Chimie organique. Tome 2 éditions Paris (1970).
- (13) C. Bardon « Recommandations pour la détermination Expérimentale de la capacité d'échange des cations de milieux argileux ».
- (14) Perrin R, pierre S.J. "Chimie industrielle» 2eme édition,). (1999).
- (15) H.Sadki, K.Zait ,M.Saidi, Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile locale activée, Rapport bibliographique, Université Abdelmalek Essaâdi - Maroc, 2014.
- (16) Mering J and Pedro G. . Discussion à propos des critères de classification des phyllosilicates 2/1. Bulletin du groupe français des argiles, 21, 1-30, (1969).
- (17) R Issaadi, F Garin, C Chitour , G Maire :Catalytic behaviour of combined Palladium acid catalysts: use of Al and Zr-pillared montmorillonite as supports Part I.Reactivity of linear, branched and cyclic hexane hydrocarbons; Applied Catalysis A:General 207 , 323–332,2001.
- (18) D.TADJIA, "ETUDE DE LA PREPARATION D'UN CHARBON ACTIF A PARTIR DES GRAIN D'OLIVES ET APPLICATION SUR DES REJETS INDUSTRIELS", diplôme de Magister, Université des Sciences et de la Technologie Med-BOUDIAF d'Oran, 2011.

- (19) Bansal, R.C. and M. Goyal, Activated carbon adsorption. 2005: CRC press.
- (20) Sekirifa, M. and M. Hadj-Mahammed, Etude comparative de la capacité adsorbante d'un charbon actif issu de noyaux de dattes et un charbon actif commercial. Sciences & Technologie. B, Sciences de l'ingénieur, 2005: p. 55-59.
- (21) B. Brahim, " Fabrication et Application du Charbon Actif (Carbone Activé) A Partir Des Noyaux Des Dattes", Thèse de Master, Université de Biskra ,2015.
- (22) Creanga-Manole, C., Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). 2007.
- (23) Ettlili, N., Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion. 2008, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- (24) A.Rahman Mohamed, M. Mohammadi, G.Najafpour Darzi, "Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass".Renewable and sustainable Energy Reviews, vol14, page 1591-1599, 2010.
- (25) R.Nassira. "Etude de l'efficacité du charbon actif en poudre pour l'abatement du diclofénac en milieu minéralisé". Mémoire de Master, Université Mohamed khider –Biskra, 2019.
- (26) A., Catherine." Elimination De Polluants Aromatiques Par Oxydation Catalytique Sur Charbon Actif." Thèse De Doctorat. Institut National Polytechnique De Toulouse, page 9-18,2009.
- (27) Guedidi, H., Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents: molécules pharmaceutiques et liquides ioniques. 2015, Université Grenoble Alpes; Université de Tunis El Manar.
- (28) Krou, N.J., Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. 2010.
- (29) J. Wu, D. Chung, "Increasing the electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon fiber polymer–matrix composite by using activated carbon fibers," Carbon 40 445-447,(2002).
- (30) Y.FATIMA, K. BENAT, "ETUDE DE PERFORMANCE DES CHARBONS ACTIFS PREPARES", MEMOIRE DE MASTER, Université Abdel Hamid Ben Badis – Mostaganem.
- (31) Terencio, T., Etude de l'adsorption des COVs dans les MOFs par une approche complémentaire théorie-expérience. 2013, Montpellier, Ecole nationale supérieure de chimie.
- (32) Chaouch, N., Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées. 2014, UB1.
- (33) Bhatnagar, A., et al., An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. Chemical Engineering Journal, 2013. 219: p. 499-511.
- (34) **Crini,G., Badot, P.M., 2007.** Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, Presses universitaires de Franche-Comté.
- (35) L. NAIDJA, "Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption," Magister en chimie, université Mentouri de Constantine, page 9,10,11,26,27,29,31,32.(2010)
- (36) Zeghache, H. and S. Hafsi, Etude de l'adsorption des colorants sur un matériau poreux charbon actif. 2020.

Partie Expérimentale

Introduction

Ce chapitre se focalise sur la présentation des substances chimiques utilisées, les méthodes expérimentales de caractérisation utilisée dans cette étude ainsi que la méthode de dosage du polluant organique dans les solutions aqueuses.

Dans cette partie, on présente aussi les différentes étapes de l'étude paramétrique de l'étude expérimentale d'adsorption.

I. Réactifs et appareils utilisés

I.1 Réactifs utilisés

Les réactifs et produits utilisés dans les différentes étapes de notre étude sont récapitulés dans le tableau suivant :

Tableau 10 : Récapitulatif des réactifs utilisés

Réactifs	Formule brute	Fournisseur	Pureté (%)
Rhodamine B	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	Biochem - Chemopharma	100
Hydroxyde de sodium	NaOH	Riedel de Hean	100
Acide chlorhydrique	HCl	Riedel de Hean	35
Acide phosphorique	H_3PO_4	Sigma-Aldrich	99
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2	Biochem	30

I.2 Appareils et instruments utilisés

- Colorimètre « JENWAY- 6051 » laboratoire de chimie, Université SAIDA,
- Spectrophotomètre IR modèle Shimadzu a transformé de fourier (FTIR-8036),
- Agitateur magnétique a plateforme agitatrice type ARE (HeatingMagnetiquetirer)
- Balance analytique électronique type DENVER INSTRUMENT.
- PH-mètre type HANNA HI 83141.
- Centrifugeuse type HettichZentrifugen EBA 20.
- Four modele « Naberther».
- L'étuve modèle «Memmert ».

II Préparation des matériaux adsorbants :

II.1 Préparation de l'argile bentonite sodique :

L'argile utilisée est une montmorillonite naturelle extraite du gisement de Rassoul provenant de la région de Maghnia (Algérie)

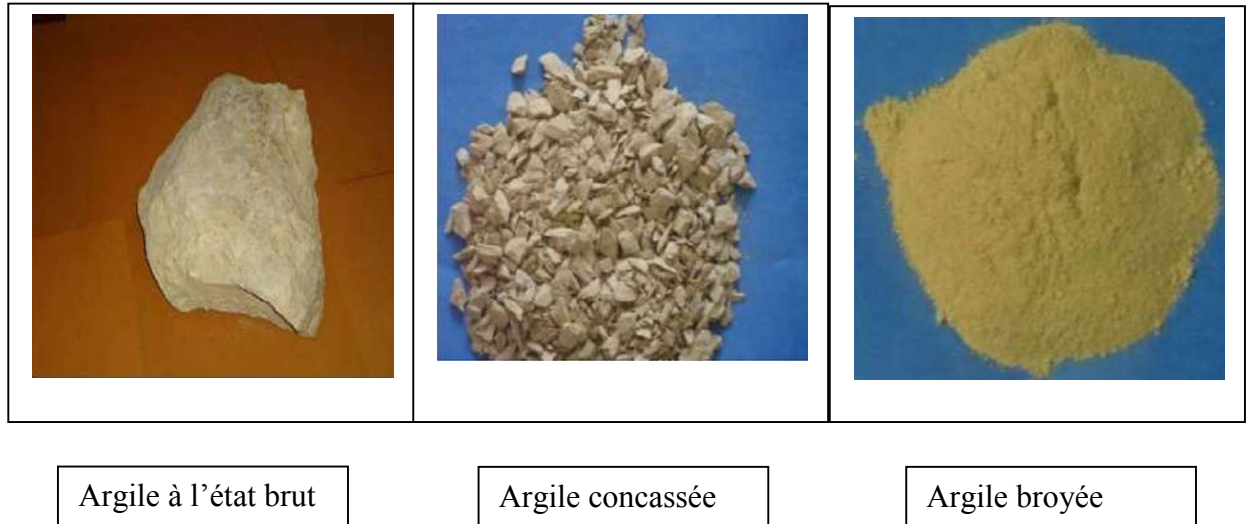


Figure 26 : Présentation des états de l'argile bentonite

La purification de l'argile est nécessaire pour éliminer la majorité des impuretés présentes dans les échantillons et elle permet aussi d'avoir des fractions granulométrique bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres [1]

a) Préparation des échantillons d'argile

Cette étape concerne la préparation des échantillons d'argile par broyage afin d'obtenir une poudre fine avec un diamètre des particules de l'ordre de 10 μm .

b) Lavage avec l'eau distillée (sédimentation)

L'échantillon brut, qui provient du milieu naturel, renferme de ce fait des impuretés qui doivent être éliminées. La majeure partie de l'argile se trouvant dans la fraction inférieure à 2 μm , la séparation se fait généralement par sédimentations successives à partir d'une suspension d'argile dispersée.

L'argile brute, de masse égale à environ 250 g, est mise dans un volume de quatre litres d'eau distillée sous agitation magnétique (250 tr/min) pendant 24 heures à température ambiante.

Après décantation, la partie surnageante est filtrée par centrifugeuse à 3000 tr/min pendant 10

min puis étuvé à 65°C. Le produit obtenu est broyé au mortier, tamisé et stocké. Ce matériau est désigné par la suite par la bentonite brute (B).

c) Lavage avec HCl

Une quantité de 60 g d'argile séchée (obtenue après sédimentation) est immergée dans 250 ml de HCl 0,5 M et puis mise sous agitation magnétique à température ambiante pendant une durée de 4 heures. L'échantillon est ensuite filtré par centrifugation à 3000 tr/min puis lavée à l'eau distillé jusqu'à disparition des chlorures testés aux nitrates d'argent AgNO_3 . L'argile est ensuite séchée, broyée, tamisé et stockée.

d) Lavage avec H_2O_2

Afin d'éliminer les matières organiques de l'échantillon argileux, l'argile séchée (obtenue après le traitement précédent), est dispersée dans 500 mL de H_2O_2 sous agitation magnétique pendant 24 heures (250 tr/min). Le mélange est ensuite chauffé à 70° C pendant 30 min, puis filtré par centrifugation à 3000 tr/min et lavé à l'eau distillé. L'argile est séchée, broyée, tamisée et stockée.

e) Préparation de la bentonite sodique :

L'argile récupérée est dispersée dans 250 ml d'une solution de NaCl (0.5N) puis mise sous agitation magnétique (250 tr/min) et portée à 70°C durant 4 heures. Le mélange est séparé par centrifugation à 3000 tr/min. l'opération est répétée trois fois pour atteindre la saturation. L'argile sodique ainsi préparée est lavée à l'eau distillée jusqu'à disparition des chlorures, testés toujours par l'utilisation du nitrate d'argent AgNO_3 , elle est ensuite séchée, broyée, tamisée et stockée. Cette argile est désignée par la suite par la bentonite sodique (B-Na).

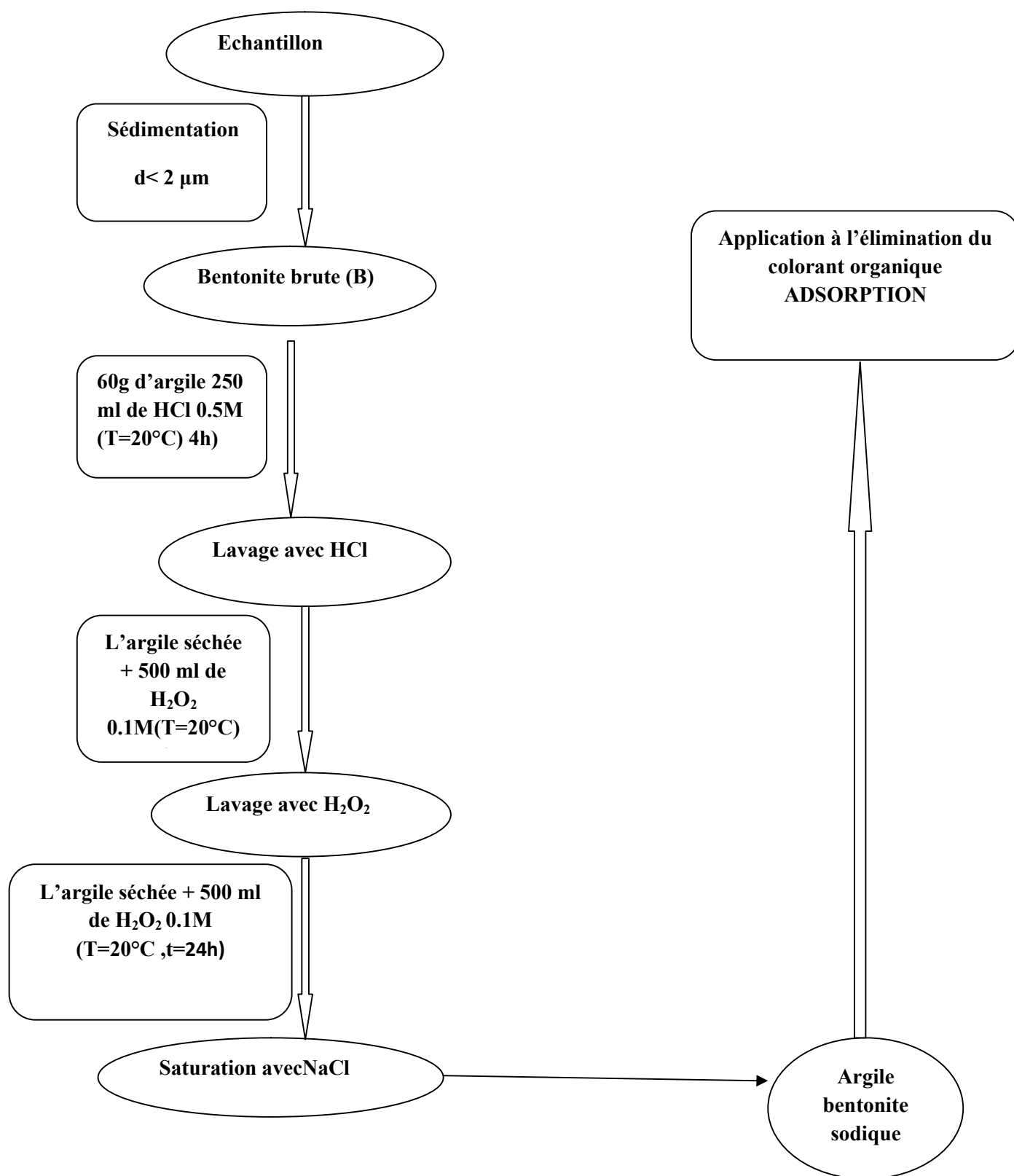


Figure 27 : Etapes expérimentales pour la préparation de l'échantillon argileux

II.2 Préparation du charbon actif à partir des pelures de pommes de terre :

Les peaux de pommes de terre collectées sont lavées à l'eau du robinet pour éliminer toutes sortes d'impuretés adhérentes. Rincez ensuite à l'eau distillée. Enfin, ils sont séchés à l'air.



Figure 28 : Pelures de pomme de terre.

a- Carbonisation:

Le résidu résultant est ensuite carbonisé à 450°C dans un four à moufle pendant une durée déterminée de 2 heures. Après carbonisation, le matériau résultant a été broyé dans un mortier d'agate.

b- Activation chimique :

Ce charbon subit un processus très important, à savoir une activation chimique à l'aide d'activateurs appropriés dans différentes proportions. Nous avons choisi l'acide phosphorique en raison de son caractère ignifuge.

c- Activation avec l'acide phosphorique :

Le protocole expérimental de la préparation de l'adsorbant qu'on a utilisé est le suivant[3]:

On a mélangé une quantité de 30g de chaque échantillon brute avec 60 g d'une solution de H_3PO_4 (40% en poids), le mélange a été agité pendant 10 heures puis placé dans un four à 110°C pendant 24 heures. Les produits sont ensuite introduits dans un four de calcination à une vitesse de chauffe de 10°C/min et maintenus à 450°C pendant une heure. Les produits obtenus sont lavés plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH du surnageant soit amené à 6,5. Les produits sont ensuite séchés à 110°C pendant 24 heures.

Le schéma ci-dessous récapitule les procédés de synthèse cités auparavant :

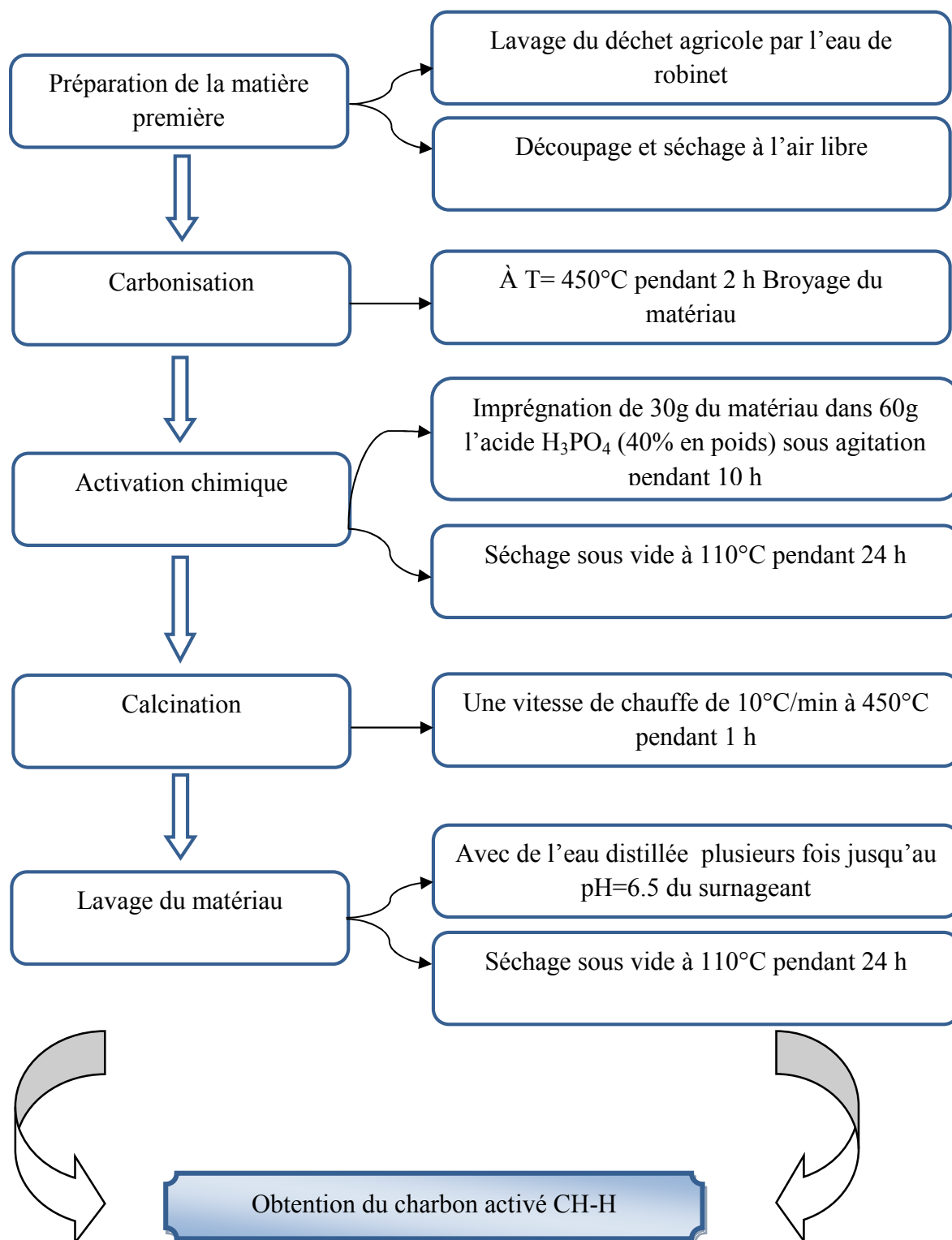


Figure 29 : Organigramme de la méthode de synthèse du charbon actif CH-H.

III. Méthodes d'analyses de caractérisation des adsorbants préparés

III.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'Analyse Thermogravimétrique (ATG) est une technique thermique mesurant la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps dans une atmosphère contrôlée (inerte, oxydante, etc.). Elle repose sur la décomposition, l'oxydation ou la volatilisation du matériau sous l'effet de la chaleur, permettant d'étudier [2] :

- La stabilité thermique,
- La composition (ex : teneur en cendres, polymères, charges),
- Les mécanismes de réaction (cinétiques).

L'appareil que nous avons utilisé est un Perkin Elmer TGA-7 thermogravimétrie analyser. Les matériaux préparés ont été soumis à une rampe de température de 20°C à 1200°C. La vitesse de rampe de température est de 15 °C/min sous un flux d'azote de 20 ml/min.

III.2 Analyse chimique Structurale

La fluorescence des rayons X (XRF) est une technique analytique non destructive utilisée pour déterminer la composition élémentaire d'un matériau. Son principe repose sur l'excitation des atomes de l'échantillon par un rayonnement primaire (rayons X ou faisceau d'électrons), provoquant l'éjection d'un électron d'une couche interne (ex : couche K, L). Le retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'un rayon X secondaire (fluorescence), dont l'énergie est caractéristique de l'élément analysé. Un détecteur mesure ces rayonnements, permettant une quantification des éléments présents [3],

Les analyses par fluorescence des rayons X (XRF) ont été effectuées grâce à un diffractomètre de marque PHILIPS PW 3710 du centre de recherche et développement d'Oran.

III.3 Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique analytique exploitant l'interaction entre la matière et le rayonnement électromagnétique dans le domaine de l'infrarouge. Principalement basée sur le principe d'absorption, elle permet d'identifier des groupes fonctionnels caractéristiques (tels que C=O, C-H, ou C=C) par leurs bandes vibrationnelles, dont les fréquences dépendent de leur environnement chimique (Smith, 2021). Parmi les méthodes IR, la spectroscopie FTIR (Transformée de Fourier Infrarouge) est largement utilisée pour l'analyse des matériaux, offrant une résolution élevée et une rapidité d'acquisition [4].

III.4 Analyse par Diffraction Rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique analytique utilisée pour étudier la structure cristalline des matériaux. Elle repose sur le phénomène de diffraction, décrit par la **loi de Bragg** :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (21)$$

n : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction,

λ : longueur d'onde des rayons X (nm)

d : distance interréticulaire

θ : angle de diffraction (°)

Lorsque les rayons X interagissent avec un cristal, ils sont diffractés par les plans atomiques, produisant des pics caractéristiques qui permettent d'identifier les phases cristallines, la texture et les paramètres de maille[5-6].

III.5 Analyse par la méthode BET

La méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) est une technique standard pour déterminer la surface spécifique des matériaux poreux ou divisés. Elle repose sur l'adsorption physique (physisorption) d'un gaz inerte (généralement l'azote, N₂, à 77 K) à la surface du matériau. La théorie BET modélise la formation d'une monocouche adsorbée, suivie d'une adsorption multicouche, permettant de calculer la surface totale accessible [7].

Équation BET :

$$\frac{1}{n \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (22)$$

Où :

n = quantité adsorbée à la pression P ,

n_m = quantité de gaz nécessaire pour former une monocouche,

C = constante liée à l'énergie d'adsorption.

Applications : Catalyseurs, adsorbants, nanomatériaux.

L'échantillon adsorbant préparé a été analysé par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) au niveau du laboratoire « catalyse et synthèse en chimie organique » Université de Tlemcen. La mesure texturale (BET) a été effectuée à l'aide d'un appareil Quantachrome Autosorb-6.

IV Méthode de Dosage : Analyse par colorimétrie

Un dosage colorimétrique est un type de dosage possible lorsqu'une réaction chimique donne des produits colorés et si l'intensité de la coloration est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser. Les dosages colorimétriques s'appuient sur la loi de Beer-Lambert.

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (23)$$

A = absorbance (sans unité),

ϵ = coefficient d'extinction molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$),

l = longueur de la cuve (cm),

c = concentration du colorant (mol/L).

La mesure de l'absorbance à une longueur d'onde spécifique (λ_{max}) permet de déterminer la concentration du colorant en comparant avec une courbe d'étalonnage réalisée avec des solutions de concentrations connues [8-9].

Le taux d'élimination du colorant organique (Rhodamine B) est défini comme le rendement de la réaction d'adsorption. C'est le rapport entre la quantité du colorant adsorbée à un instant t donné et la quantité initialement présente dans la solution aqueuse.

$$R = \frac{A_i - A_f}{A_i} \times 100 \quad (24)$$

Avec :

A_i : Absorbance initiale.

A_f : Absorbance mesuré après l'adsorption.

R : Rendement d'adsorption (%).

V Etude paramétrique d'adsorption du colorant par les matériaux préparées

V.1 Réalisation expérimentale et évaluation de l'adsorption

Le procédé d'adsorption à l'interface solide-liquide est réalisé dans un réacteur parfaitement agité (la vitesse d'agitation a été fixée au moyenne de 400 tours / min) contenant 25 ml de la solution aqueuse du colorant (adsorbat) à une concentration initiale fixée et une masse bien déterminé de la phase solide (adsorbant), cela pendant un temps suffisant au transfert du soluté d'une phase à l'autre jusqu'à atteindre l'équilibre déterminé par une étude cinétique.

La séparation des deux phases ce fait par centrifugation pendant 10 min à 3000 tr/min.

Le pH initial des solutions (pH_i) a été mesuré à l'aide d'un pH- mètre.

Partie Expérimentale

L'efficacité du procédé d'élimination du colorant est déterminée par l'évaluation du rendement d'adsorption R.

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100 \% \quad (25)$$

La quantité du colorant fixée par gramme d'adsorbant et donnée par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) V/m \quad (26)$$

Où

q_t : la quantité fixée de colorant en mg par gramme d'adsorbant

C_0 et C_t : sont respectivement des concentrations initiale et instantanée (mg/l)

V : le volume de la solution aqueuse (L)

m : la masse de l'adsorbant (g)

V.2 Etude cinétique

L'étude de l'effet du temps d'agitation, des phases adsorbant/adsorbat sur le rendement d'adsorption du colorant, a été menée pour les deux types de matériaux adsorbants charbon actif préparé et argile bentonite. Les valeurs des autres paramètres ont été maintenues constantes à savoir :

$$C_0 = 400 \text{ mg/l} ; T = 293 \text{ K} ; m = 25 \text{ mg (pour } V = 25 \text{ ml)}$$

Les résultats trouvés ont été utilisés par la suite pour déduire le modèle de la cinétique d'adsorption pseudo- premier ou second ordre.

V.3 Etude de l'effet de la concentration initiale du colorant organique

L'étude de l'effet de la variation de la concentration initiale du colorant sur le rendement d'adsorption a été réalisée dans le domaine allant de 40 à 400 mg/L ceci en maintenant constant les valeurs des autres paramètres

Pour chaque concentration initiale du colorant, une étude cinétique a été menée dans le but de vérifier si le temps d'équilibre d'adsorption sera varié ou non.

Les résultats trouvés, suite à cette étude, ont été utilisés pour tracer les isothermes d'adsorption et vérifier la validité des modèles de Langmuir et Freundlich.

V.4 Etude de l'effet du paramètre m/v :

m/v est le rapport de la quantité d'adsorbant sur le volume de la phase aqueuse

L'étude de l'effet de la variation de la quantité d'adsorbant sur le rendement d'adsorption a été menée dans un domaine allant de 2.5 à 25 mg pour un volume de phase aqueuse constant égal à 10ml. Les valeurs des autres paramètres expérimentaux ont été maintenues constantes.

V.5 Etude de l'effet de la température

L'étude de l'effet de la variation de la température de la phase aqueuse sur le rendement d'adsorption a été réalisée dans le but de mener une étude thermodynamique. Le domaine de variation est 20°C jusqu'à 60°C.

Les valeurs des autres paramètres ont été maintenues constantes.

VI Optimisation des paramètres de l'adsorption en utilisant la méthodologie des plans d'expériences

La modélisation de l'adsorption du colorant par le procédé d'extraction liquide- solide est réalisée par l'étude des plans factoriels. Ceci a eu lieu en fonction des résultats préliminaires de l'adsorption. Le rendement d'élimination du colorant IC est pris comme réponse.

Les paramètres étudiés sont: la température T , le rapport m/v et la concentration initiale du colorant C_0 . Les domaines étudiés sont reportés dans le **Tableau 11**.

Tableau 11 : Niveaux des variables étudiées

Facteurs	Niveaux		
	Valeur minimum (-1)	Valeur moyenne (0)	Valeur maximum (+1)
C_0 (mg/l)	40	220	400
m/v (g/l)	0.25	1.375	2.5
T (°C)	20	40	60

L'analyse statistique des données a été réalisée par le logiciel Statgraphics [10-11]. Le nombre d'expériences a été optimisé par la matrice de Box-Behnken afin de vérifier l'interaction entre les principaux paramètres de fonctionnement et leur influence sur le procédé d'élimination du colorant.

Références bibliographiques

- [1] K.,Bekkour M. Lounis, Rhéologie 6,38-44 (2004).
- [2]Brown, M. E. (2020). *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications* (2nd ed.). Springer.
- [3]Jenkins, R., Gould, R. W., & Gedcke, D. (2021). *Quantitative X-ray Spectrometry* (3rd ed.). CRC Pres
- [4]Smith, A. (2021). *Principles of Vibrational Spectroscopy*. Wiley.
- [5] Guinier, A. (1964). *Théorie et technique de la radiocristallographie*. Dunod.
- [6]Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2001). *Elements of X-ray Diffraction* (3rd ed.). Prentice Hall.
- [7]Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). *Journal of the American Chemical Society*, **60**(2), 309-319.
- [8] Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2013). *Fundamentals of Analytical Chemistry* (9th ed.). Brooks/Cole.
- [9]Harris, D. C. (2016). *Quantitative Chemical Analysis* (9th ed.). W.H. Freeman.
- [10] J. Goupy and L. Creighton, Introduction aux plans d'expériences-3ème édition-Livre. Hachette, 2006.
- [11] K. Kimouche and Z. Gheribi, "Etude de quelques plans d'expériences associées aux surfaces de réponse." Université Frères Mentouri-Constantine 1, 2008.

Partie
Résultats et discussions

Résultats et discussions

Introduction

Dans cette partie, les résultats de la caractérisation des échantillons adsorbants utilisés ainsi que ceux des expériences d'élimination du colorant organique, dans les différentes conditions opératoires, sont présentés et discutés. Les résultats de l'application de la méthodologie des plans d'expériences sont aussi présentés et discutés.

I Résultats des analyses de caractérisation

1.1 Caractérisation de l'échantillon argileux :

1.1.1 Analyse par ATG

L'analyse thermogravimétrique (ATG) de l'échantillon d'argile sodique Arg-Na permet d'identifier les différentes étapes de décomposition et les pertes de masse en fonction de la température. La figure ci-dessous présente le résultat de l'analyse.

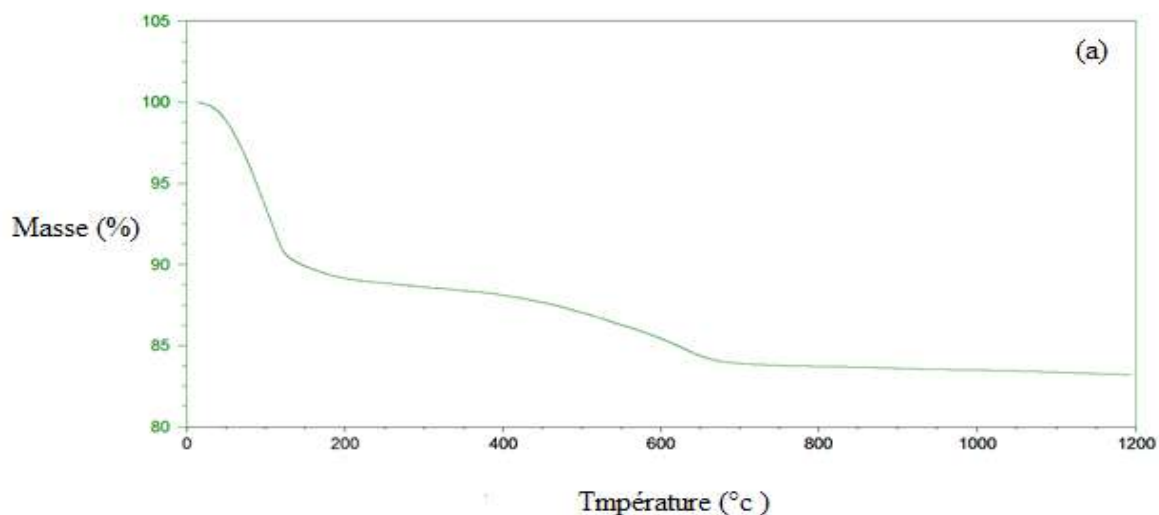


Figure 30 : ATG de l'échantillon d'argile sodique Arg-Na

Le résultat présenté peut être discuté comme suit :

Perte d'eau adsorbée (25-150°C) :

Une première perte de masse, généralement faible (quelques pourcents), correspond à l'élimination de l'eau physiquement adsorbée à la surface des particules d'argile ou dans les pores.

Cette étape est endothermique et reflète la présence d'eau libre ou faiblement liée.

Perte d'eau interfoliaire (150-300°C) :

Une perte de masse plus marquée peut être attribuée à la déshydratation des ions sodium (Na^+) et des molécules d'eau situées dans les espaces interfoliaires de l'argile.

Résultats et discussions

Cette étape est caractéristique des argiles gonflantes comme la montmorillonite, où l'eau est fortement liée aux cations échangeables.

Déhydroxylation (300-600°C) :

Une perte de masse significative survient dans cette plage de température, correspondant à l'élimination des groupes hydroxyle (-OH) de la structure de l'argile (par exemple, transformation des groupes -OH en H₂O).

Pour les argiles de type smectite, cette réaction est généralement observée autour de 500-600°C et entraîne une modification irréversible de la structure cristalline.

Décomposition des impuretés organiques ou carbonates (600-800°C) :

Si l'échantillon contient des impuretés organiques ou des carbonates, une perte de masse supplémentaire peut être observée dans cette gamme de température.

Par exemple, la décarbonatation du calcaire ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) se produit autour de 700-800°C.

Stabilité à haute température (>800°C) :

Au-delà de 800°C, la masse de l'échantillon se stabilise généralement, indiquant la formation de phases minérales stables comme les oxydes métalliques ou les silicates anhydres.

Remarques supplémentaires :

La nature sodique de l'argile suggère une forte interaction eau-cations, ce qui peut influencer les températures de déshydratation.

La présence éventuelle d'autres minéraux (quartz, feldspaths) peut être détectée par une absence de perte de masse dans certaines plages de température.

En conclusion, l'ATG révèle les propriétés thermiques et structurales de l'argile Arg-Na, mettant en évidence ses mécanismes de déshydratation et de décomposition, utiles pour des applications en catalyse, céramique, ou traitement des sols.

Des études antérieures ont montré des résultats similaires pour les argiles modifiées organiquement [1].

I.1.2 Analyse chimique élémentaire

Les résultats de l'analyse chimique des échantillons sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 12 : Composition chimique de l'échantillon argileux sodique

Composés	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Taux massique (%) Arg-Na	68.80	15.70	1.21	2.08	0.58	2.13	1.09	0.14

Résultats et discussions

Les valeurs présentées dans le tableau ci-dessus montrent une forte teneur en silice SiO_2 dans l'échantillon par rapport aux autres éléments. Des études antérieures ont lié ceci au degré de pureté de la bentonite en son contenu de montmorillonite par le suivi du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [2].

I.1.3 Analyse par IR

Le spectre IR de l'échantillon argileux sodique est présenté dans la figure ci-dessous.

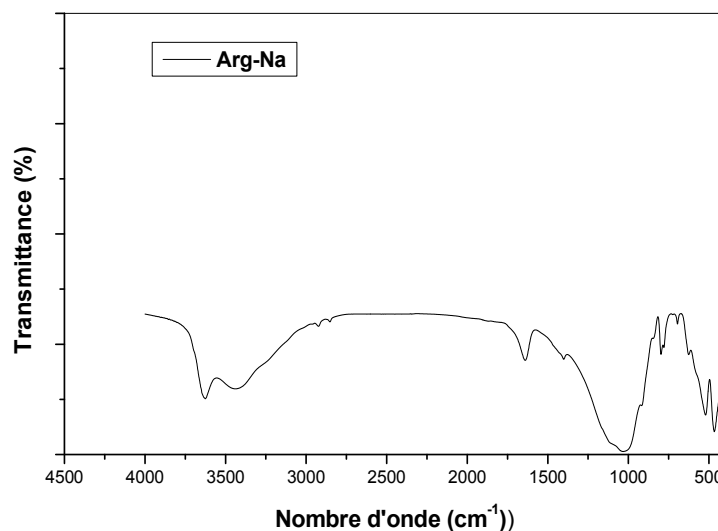


Figure 31 : Spectres IR de l'échantillon argileux sodique

L'interprétation du spectre infrarouge de l'échantillon argileux sodique peut être réalisée en analysant les bandes d'absorption caractéristiques observées :

- Bande large autour de **3400-3600 cm^{-1}** : Attribuée aux vibrations de valence des groupements hydroxyles (OH) de l'eau adsorbée ou des hydroxyles structuraux de l'argile.

La forme large suggère la présence d'eau interfoliaire ou de liaisons hydrogène.

- Bande vers **1630 cm^{-1}** : Correspond à la déformation angulaire (δ H-O-H) de l'eau adsorbée, confirmant la présence d'eau dans l'échantillon.

- Bandes dans la région **1000-1100 cm^{-1}** : Associées aux vibrations de valence des liaisons Si-O (étirements) et Si-O-Si (vibrations de réseau), typiques des argiles.

La position exacte dépend de la structure de l'argile (par exemple, montmorillonite, kaolinite).

- Bande vers **790-800 cm^{-1}** : Attribuée aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al ou Si-O-Mg dans les argiles.

Résultats et discussions

-Bande vers $520\text{-}540\text{ cm}^{-1}$: Correspond aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al (octaédriques).

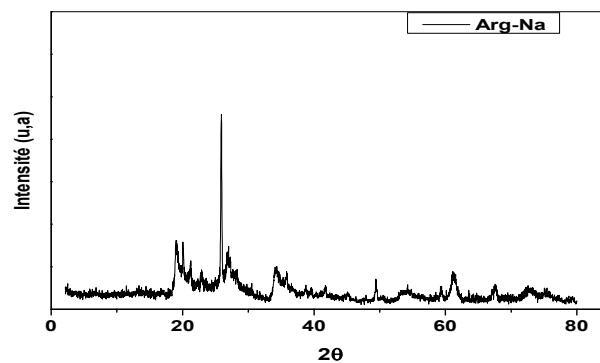
-Bande vers $460\text{-}470\text{ cm}^{-1}$: Associée aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Si (déformation du réseau tétraédrique).

Conclusion:

Le spectre de l'échantillon "Arg-Na" est caractéristique d'une argile contenant des hydroxyles structuraux, de l'eau adsorbée, et des liaisons Si-O dominantes. La nature sodique de l'argile se reflète dans les légers déplacements des bandes par rapport à d'autres contre-ions (comme Ca^{2+} ou K^{+}), mais ne modifie pas fondamentalement le profil spectral.

I.1.4 Analyse par DRX

La figure ci-dessous représente les résultats de l'analyse par diffraction rayons X de l'échantillon argileux Arg-Na.



2 Figure 32 : DRX de l'échantillon argileux utilisé

Interprétation des résultats de DRX pour l'échantillon argileux sodique (Arg-Na)

a. Analyse des pics de diffraction

- Position des pics (2θ) :

Les pics observés aux angles 20° , 27° et 35° (valeurs approximatives) sont caractéristiques des argiles sodiques (ex: smectites, bentonite Na^+). Ces angles correspondent aux plans cristallins typiques des phyllosilicates.

- Intensité des pics :

L'intensité élevée du pic à 27° suggère une forte orientation préférentielle des feuillets argileux, typique des échantillons sodiques bien hydratés.

Résultats et discussions

I.2 Caractérisation du charbon actif préparé

I.2.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF)

Les échantillons ont été analysés par un spectrophotomètre à transformée, le domaine spectral étudié s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} après pastillage avec le KBr. Le spectre Infra rouge de l'échantillon charbon actif préparé (CH-H) est présenté dans la figure ci-dessous.

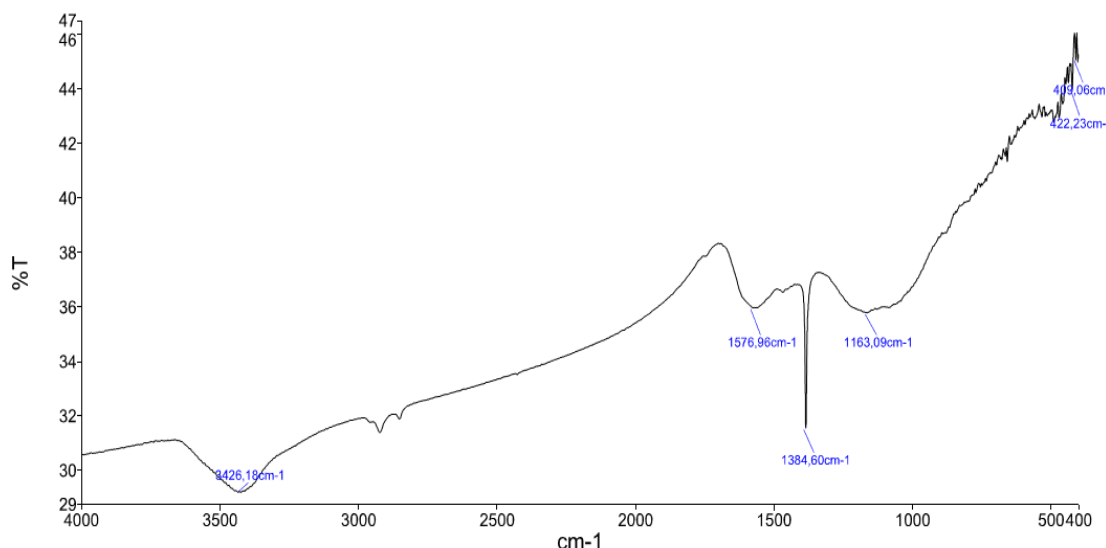


Figure 33 : Spectre IRTF des échantillons à base de charbon activé par l'acide phosphorique

On distingue les bandes et les pics caractéristiques suivants :

La figure ci-dessus représente le spectre infrarouge des échantillons (charbon actif préparé et activé par H_3PO_4) met en évidence une bande moyennement intense et large comprise entre 3300 et 3600 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles OH (groupes carboxyliques, phénoliques ou alcools) et de l'eau adsorbée. Les spectres montrent des bandes d'absorption comprises entre 2930 et 2850 cm^{-1} résultant principalement des vibrations d'élongation de C-H des molécules aliphatiques.

La bande autour de 1620 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence des liaisons C=O des groupes quinone et carboxylate. La bande à 1130 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence de la liaison C-O des groupes lactonique et phénolique. A 1620 cm^{-1} , est assignée la bande de vibration C=C du cycle benzénique. Les bandes comprises entre 1000 et 1300 cm^{-1} sont assignées aux vibrations de déformations des liaisons C-O.

Résultats et discussions

I.2.2 Analyse par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET)

L'échantillon adsorbant préparé a été analysé par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) au niveau du laboratoire « catalyse et synthèse en chimie organique » Université de Tlemcen.

La mesure texturale (BET) a été effectuée à l'aide d'un appareil Quantachrome Autosorb-6. Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote N_2 à une température de 77 °K. Avant de démarrer les mesures d'adsorption, les échantillons subissent un dégazage pendant plusieurs heures sous vide.

Les isothermes adsorption-désorption par N_2 de l'échantillon sont présentées dans la figure ci-dessous.

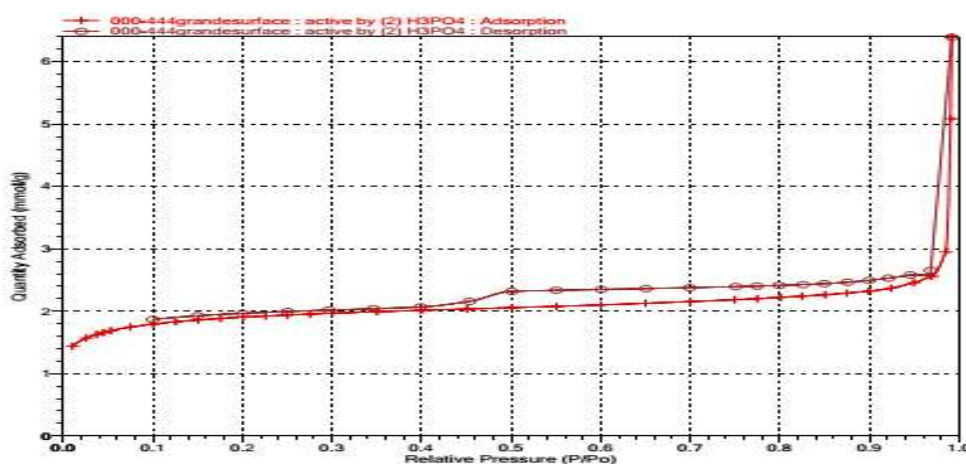


Figure 34 : Isothermes d'adsorption/désorption du matériau adsorbant préparé.

L'allure de cette isotherme est de type (IV). Elle est caractérisée par les caractéristiques suivantes :

- Hystérésis : L'une des caractéristiques les plus distinctives de l'isotherme de type IV est la présence d'une boucle d'hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption. La boucle d'hystérésis est de type H4 qui est attribué aux solides ayant des pores sous forme de fentes, mais aussi il inclue des pores dans la région des micropores.
- Surface mésoporeuse : L'isotherme de type IV est souvent associée à des matériaux présentant une distribution de pores relativement étroite dans la plage des mésopores (2 à 50 nm). Les mésopores offrent une surface spécifique élevée et une capacité d'adsorption importante.
- Capacité d'adsorption élevée : L'isotherme de type IV présente généralement une capacité d'adsorption relativement élevée, notamment à des pressions plus élevées.

Résultats et discussions

Cela indique que le matériau adsorbant peut adsorber une quantité importante d'adsorbats.

Le tableau ci-dessous récapitule les valeurs des principaux paramètres caractéristiques de tout matériau adsorbant à savoir la surface spécifique, le volume poreux et la taille moyenne des pores. Ces paramètres ont été déduits expérimentalement après analyse de l'échantillon par la méthode BET.

Tableau 13: Paramètres caractéristiques du matériau adsorbant CH-H.

	Surface spécifique (m ² /g)	Volume des pores (cm ³ /g)	Taille moyenne des pores (nm)
Matériau adsorbant préparé	137.480	0.169	21.046

Surface spécifique : La surface spécifique est de 137.480 m²/g. Cela indique que le matériau a une grande surface par unité de masse, ce qui le rend potentiellement efficace pour l'adsorption de substances ou de molécules spécifiques.

Volume des pores : Le volume des pores est de 0.169 cm³/g. Cette mesure indique la quantité d'espace disponible dans le matériau pour adsorber les molécules à l'intérieur de ses pores. Un volume de pores plus élevé peut être bénéfique pour l'adsorption de grandes quantités de substances.

Taille moyenne des pores : La taille moyenne des pores est de 21.046 nm. Elle confirme la déduction faite précédemment qui permet de dire que notre matériau est mésoporeux. Cette valeur renseigne sur la taille typique des pores présents dans le matériau. Une taille de pores spécifique peut être importante pour déterminer quelles molécules peuvent être adsorbées efficacement par le matériau.

En combinant ces caractéristiques, on peut déduire que ce matériau adsorbant possède une grande surface spécifique, un volume de pores significatif et une taille moyenne de pores relativement grande. Cela suggère qu'il peut être utilisé pour l'adsorption de substances spécifiques dans des applications telles que la purification de l'air, la filtration de l'eau ou d'autres processus nécessitant une capacité d'adsorption élevée.

Résultats et discussions

II Etude expérimentale d'adsorption du polluant organique

II.1 Etablissement de la courbe d'étalonnage

Pour tracer la courbe d'étalonnage, on a mesuré l'absorbance des solutions aqueuses à des concentrations connues en colorant (Rhodamine B)

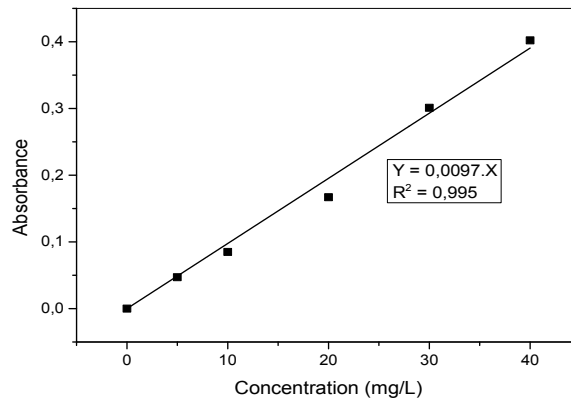


Figure 35 : Courbe d'étalonnage du colorant Rhodamine B, $\lambda_{\max} = 554 \text{ nm}$

La courbe d'étalonnage, réalisée expérimentalement, est représentée dans la figure ci-dessus, c'est une droite qui passe par l'origine avec un facteur de corrélation ($R^2 = 0.995$), la relation entre l'absorbance et la concentration du colorant obéit à la loi de Beer-Lambert. La méthode de dosage choisie est donc validée.

II.2 Etude cinétique

II.2.1 Effet du temps d'agitation

Dans le but de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption du colorant sur les deux types d'adsorbants préparés Arg-Na et CH-H, une étude expérimentale de l'évolution du rendement d'adsorption en fonction du temps d'agitation des deux phases (phase aqueuse et phase solide) a été menée.

Les résultats expérimentaux de l'étude de l'effet du temps d'agitation sur le rendement d'adsorption (figure 36) montrent que le temps d'agitation correspondant à un rendement maximal d'élimination du colorant est de 40 minutes dans le cas d'utilisation du charbon actif préparé et 20 minutes dans le cas de l'argile sodique.

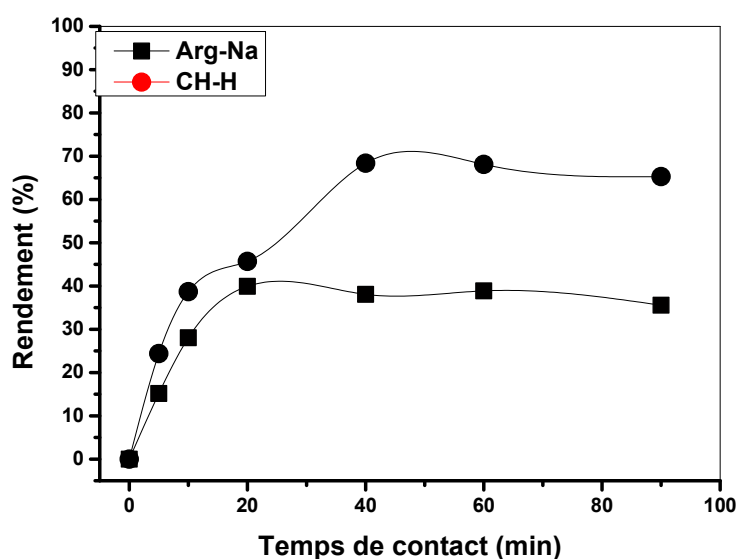


Figure 36 : Evolution du rendement d'adsorption du colorant en fonction temps d'agitation pour les deux matériaux adsorbants
 $C_0=400$ mg/l ; $T=293$ K ; $m/v=1$ g/l , $V_a=600$ t/min

Les résultats montrent que le charbon actif présente un rendement d'élimination plus élevé que la bentonite, bien que cette dernière offre une cinétique d'adsorption plus rapide. La valeur élevée du rendement d'adsorption dans le cas du charbon actif par rapport à celle de l'argile bentonite est liée à sa surface spécifique et à la taille des pores. Dans le cas de l'adsorbant CH-H (surface spécifique = 137.48 m²/g et diamètre des pores = 21.04 nm), dans le cas de l'échantillon argileux (surface spécifique de l'ordre 27 m²/g et diamètre des pores de l'ordre 7 nm) [3].

II.2.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Différents modèles peuvent être utilisés pour analyser la cinétique d'adsorption parmi ces modèles nous citerons le modèle de pseudo-premier ordre et celui du pseudo-second ordre [4-5].

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique est choisi selon le facteur de corrélation, plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption.

A- Modèle du pseudo-premier ordre

Pour pouvoir modéliser la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation (q_t) en fonction du temps. L'équilibre est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat dit temps d'équilibre.

Résultats et discussions

Le pseudo-premier ordre exprimé par l'équation de Lagergren.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (21)$$

Pour le premier ordre, la constante de vitesse d'adsorption (K_1) est donnée par la relation suivante:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (22)$$

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log} q_e - \left(\frac{K_1}{2.303}\right)t \quad (23)$$

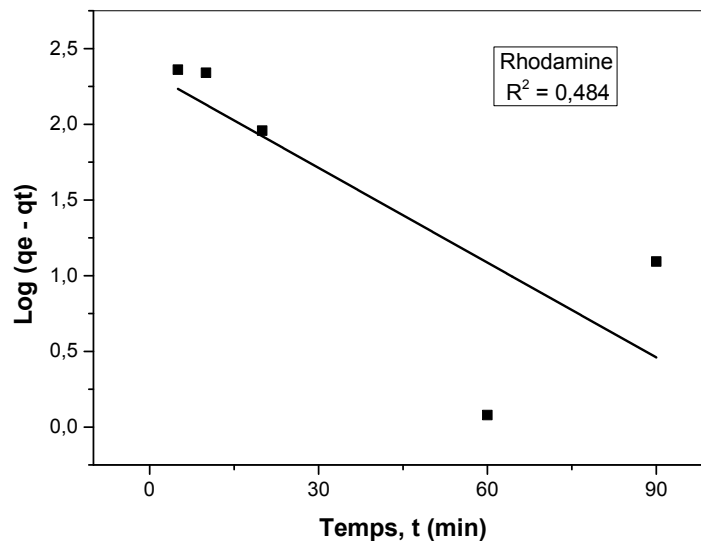


Figure 37 : Modélisation du cinétique pseudo-premier ordre d'adsorption de la Rhodamine B

La valeur du facteur de corrélation correspondant aux la cinétique de pseudo-premier ordre est égale à 0.484.

L'ordre de grandeur de cette valeur nous permet de déduire que la cinétique n'est pas compatible avec celle du pseudo-premier ordre.

B- Modèle du pseudo-second ordre (PSO) Cas de la Rhodamine B :

Le modèle PSO est donné par l'expression suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (24)$$

Pour le pseudo second ordre, la constante de vitesse K_2 est donnée par la relation suivante :

Résultats et discussions

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (25)$$

Avec : **t** : temps de contact (minutes)

q_e : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

q_t : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g)

k₁ : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min⁻¹)

k₂ : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.min/mg)

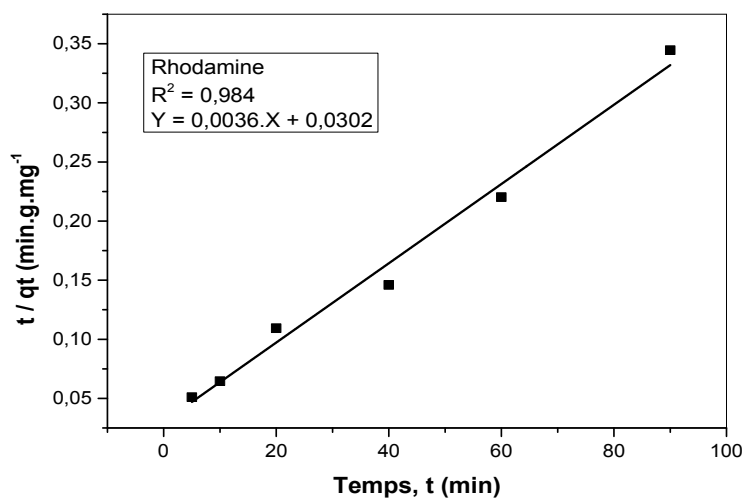


Figure38: Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du colorant Rhodamine B sur CH-H

Tableau 14: Paramètres cinétiques de l'adsorption du colorant Rhodamine B

Facteur R^2	q_e (mg/g) (Calculée)	q_e (mg/g) (expérimentale)	K (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)
0.984	277,77	273,60	0,233

On déduit des résultats expérimentaux présentés dans le tableau ci-dessus que la cinétique d'adsorption sur l'adsorbant CA-H est une cinétique du pseudo second ordre.

Les valeurs de la quantité adsorbée calculée à l'équilibre sont proches à celles trouvées expérimentalement ce qui justifie la validité de ce modèle.

Résultats et discussions

II.3 Effet du rapport m/v

L'étude de l'effet de la variation de la quantité d'adsorbant pour un volume donné sur le rendement d'adsorption du colorant a été menée en maintenant les valeurs des autres paramètres constantes:

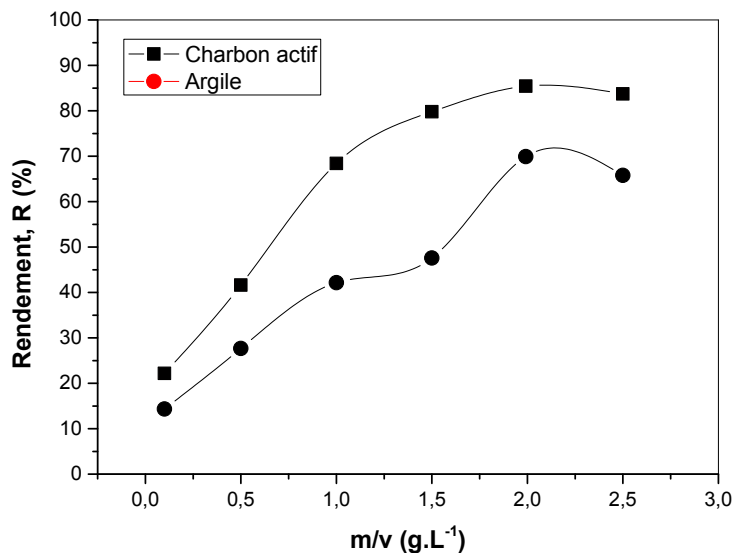


Figure 39 : Evolution du rendement d'adsorption en fonction rapport m/v pour les deux types d'adsorbants

$C_0 = 400 \text{ mg/L}$, $t_e = 40 \text{ min}$ (CH-H) $t_e = 20 \text{ min}$ (Arg-Na), $T = 20^\circ\text{C}$, $V_a = 600 \text{ t/min}$

Les résultats expérimentaux présentés dans la figure ci-dessus ont montré que la valeur du rapport m/v correspondante au meilleur rendement dans les deux cas d'utilisation d'adsorbant correspond à une valeur égale à 2, au-delà de cette valeur l'efficacité d'adsorption ne s'améliore pas ceci peut être du à la saturation des sites d'adsorption.

II.4 Effet de la concentration initiale du colorant

L'étude de l'effet de la concentration initiale en colorant sur le rendement d'adsorption sur l'adsorbant CH-H a été menée en la faisant varier dans le domaine 40 à 400 mg/L et maintenant les valeurs constantes des autres paramètres opératoires.

II.4.1 Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants [6-7]. Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de $q_e = f(C_e)$.

q_e : étant la quantité du substrat adsorbée (mg) par g d'adsorbant.

Résultats et discussions

C_e : la concentration à l'équilibre (mg/L).

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant q_e ou X/m et la concentration de soluté en solution C_e à l'équilibre. La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} = \frac{X}{m} \quad (26)$$

Où :

C_0 : concentration initiale de soluté (mg/L).

C_e : concentration de soluté à l'équilibre (mg/L).

q_e : quantité soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g).

X : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg) ; $X = (C_0 - C_e) \cdot V$.

m : masse d'adsorbant (g).

V : volume de la solution (L).

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100 \% \quad (27)$$

La quantité du colorant fixée par gramme (adsorbant) et donnée par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) V/m \quad (28)$$

Les résultats présentés dans la figure ci-dessous représentent la variation du rendement d'adsorption du colorant ainsi que la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale.

On remarque l'augmentation de la concentration initiale en colorant est accompagnée par une diminution du rendement d'adsorption et par une augmentation de la valeur de la quantité adsorbée sur le matériau adsorbant.

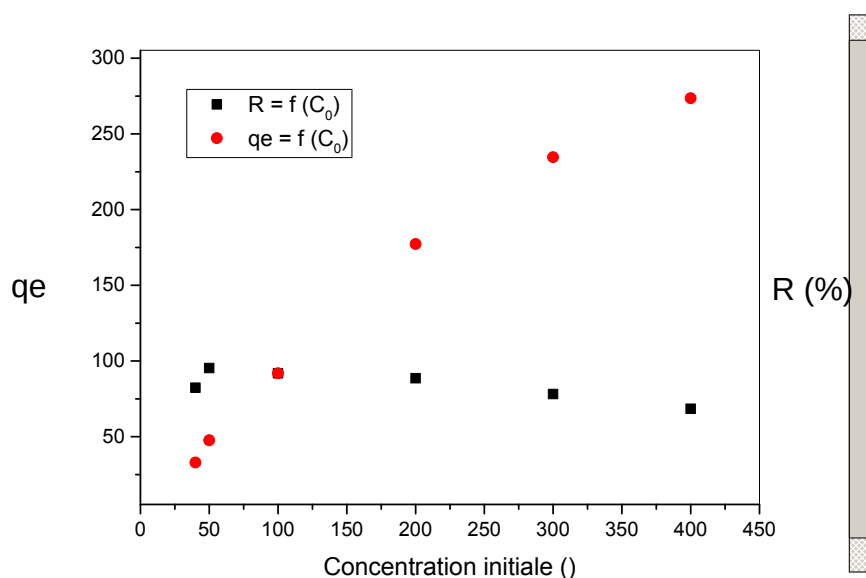


Figure 40 : Evolution du rendement d'adsorption et de la quantité adsorbée du colorant Rhodamine B en fonction de la concentration initiale

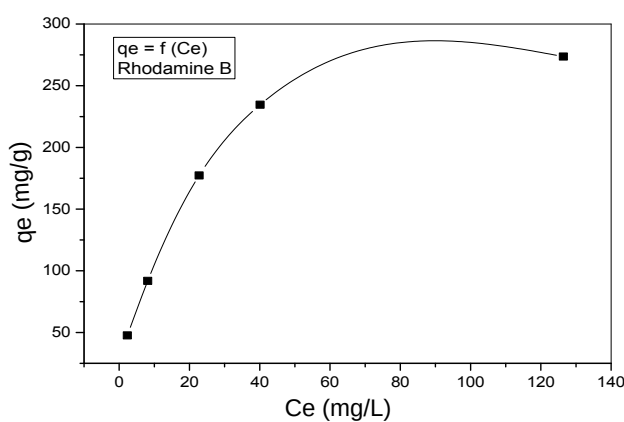


Figure 41 : Evolution la quantité adsorbée du colorant Rhodamine B en fonction de C_e

Les isothermes d'adsorption sur le matériau CH-H sont représentées dans les figures ci-dessous, on remarque dans les deux cas et pour les faibles valeurs de concentrations que la quantité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre puis elle s'atténue pour atteindre un plateau de saturation, ce sont des isothermes de type L.

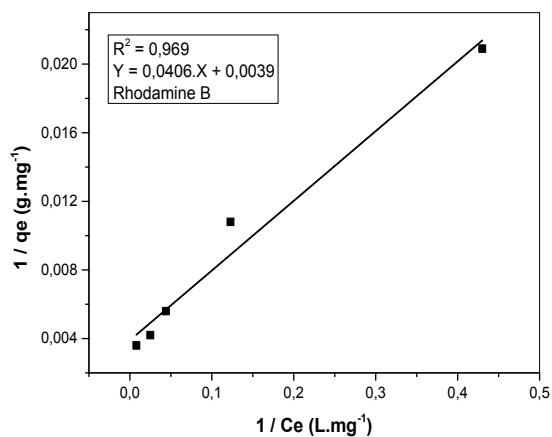


Figure 42 : Ajustement à la loi de Langmuir du colorant Rhodamine B sur CH-H

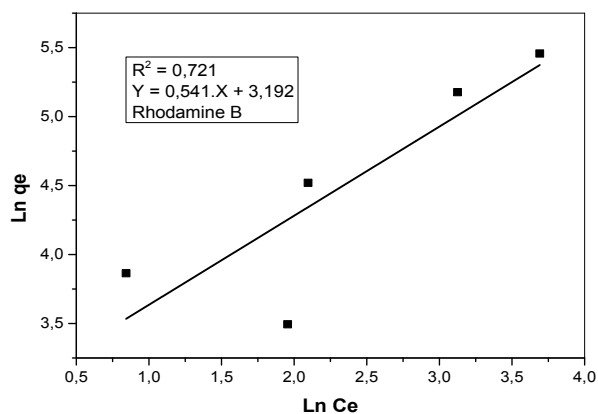


Figure 43 : Ajustement à la loi de Freundlich du colorant Rhodamine B sur CH-H

Les résultats trouvés sont récapitulés dans le tableau suivant :

Tableau 15 : Constantes de Langmuir et de Freundlich

Constantes	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	q_m (mg/g)	K_L (L/g)	R^2	K_F (L/g)	R^2	n
Rhodamine B	256,41	0,096	0,969	24,33	0,721	1,848

Résultats et discussions

D'après les résultats présentés dans le tableau ci-dessus, on déduit que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour modéliser l'isotherme d'adsorption dans le domaine étudié des concentrations initiales en colorant.

La quantité maximale d'adsorption du colorant Rhodamine B est égale à 256.41 mg/g.

II.5 Etude thermodynamique

II.5.1 Effet de la température

L'étude de l'influence de la température de la phase aqueuse, sur le processus d'adsorption du colorant, a été menée dans le domaine allant de 20°C à 60°C. Les valeurs des autres paramètres expérimentaux ont été maintenues constantes.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans la figure ci-dessous.

Les résultats présentés montrent que l'augmentation de la température initiale de la phase aqueuse contenant le colorant organique est accompagnée par une augmentation relative du rendement d'adsorption.

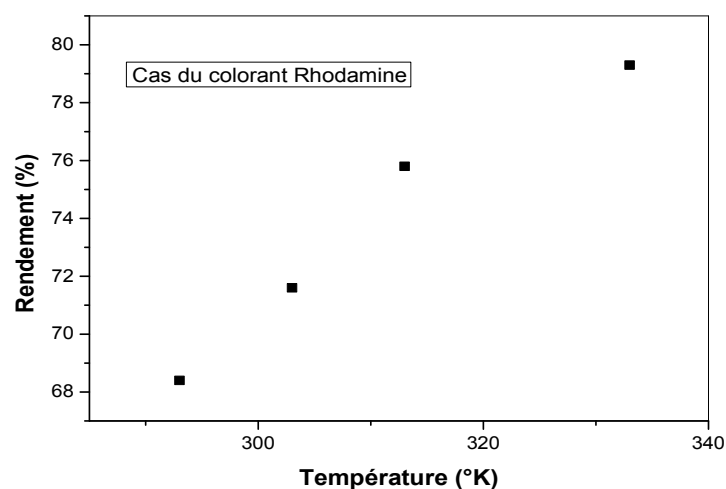


Figure 44 : Variation du rendement d'adsorption en fonction de la température
 $C_0 = 400 \text{ mg/l}$; $m/v = 1 \text{ g/L}$, $t_e = 40 \text{ min}$, $V_a = 600 \text{ tpm}$

II.5.2 Calcul des fonctions thermodynamiques

Une étude thermodynamique nécessite le calcul des fonctions thermodynamiques standards à savoir l'enthalpie, l'entropie ainsi que l'enthalpie libre. Ceci afin de pouvoir décrire énergétiquement le processus d'adsorption dans notre cas.

Résultats et discussions

Les équations utilisées pour la détermination de ces fonctions sont les suivantes :

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_d \quad (29)$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (30)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (31)$$

$$K_d = \frac{C_o - C_e}{C_e} \quad (32)$$

Avec :

ΔG° : Enthalpie libre standard ; ΔH° : enthalpie standard ; ΔS° : Entropie

K_d : Coefficient de distribution et R : Constante des gaz parfaits

Le tracé de la droite (Figure 42) représentant la variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ nous permet de déduire les valeurs expérimentales des fonctions thermodynamiques.

La valeur de ΔH° à partir de la pente de la droite et ΔS° à partir de l'ordonnée à l'origine.

Concernant la valeur de ΔG , elle est calculée pour une température donnée en utilisant l'équation (30) et en remplaçant ΔH° et ΔS° par leurs valeurs déduites graphiquement.

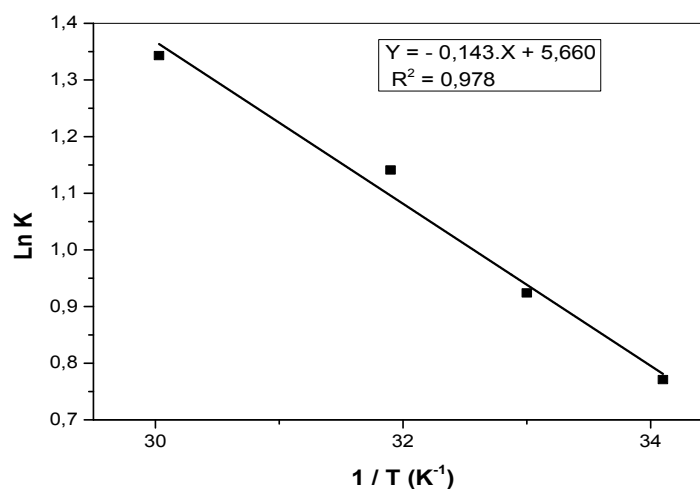


Figure 45 : Variation de $\ln K$ en fonction de $1/T$

Résultats et discussions

Tableau 16 : Valeurs expérimentales des fonctions thermodynamiques

ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	ΔG° (KJ/mol) à 293 °K
11.88	47.03	-1.89

La valeur négative de l'enthalpie libre indique que le processus d'adsorption est spontané, la valeur positive de l'enthalpie ΔH montre que le processus est endothermique.

III Optimisation par application de la méthodologie des plans d'expériences

III.1 Introduction

Les plans d'expériences constituent une méthodologie rigoureuse permettant d'analyser des résultats expérimentaux tout en évaluant l'influence qualitative et quantitative des paramètres étudiés. Contrairement à une approche expérimentale aléatoire, cette méthode impose une démarche structurée, garantissant que les données recueillies répondent précisément aux objectifs fixés. Les avantages clés de cette approche sont les suivants :

- ✓ Multifactorialité : Possibilité d'étudier simultanément un grand nombre de facteurs.
- ✓ Visualisation des interactions : Représentations graphiques des réponses en fonction des variables d'entrée.
- ✓ Modélisation prédictive : Utilisation de modèles mathématiques adaptés aux objectifs spécifiques du projet.

Cette méthodologie offre ainsi un cadre systématique pour valider des hypothèses scientifiques et optimiser les processus expérimentaux [8-10].

III.2 Plans de Box-behnken pour trois facteurs ou variables [11-13]:

Le plan de Box-Behnken est un dispositif expérimental où les points tests sont positionnés au milieu des arêtes d'un cube factoriel (Figure 46). Pour trois variables d'étude, ce schéma comprend :

Structure du plan :

12 points situés au centre des arêtes du cube (combinaisons binaires de niveaux ± 1 avec le troisième facteur à 0)

3 points centraux supplémentaires pour l'analyse de variance

Total : 15 essais expérimentaux (configuration standard)

Méthodologie de construction :

Pour chaque paire de facteurs, on implémente un carré factoriel complet 2^2

Résultats et discussions

Le troisième facteur est maintenu à son niveau central (0)

Les coordonnées des points d'arête suivent le schéma $(\pm 1, \pm 1, 0)$ et permutations

Les points centraux permettent d'estimer l'erreur expérimentale et de détecter d'éventuelles courbures dans la surface de réponse, essentiel pour les modèles quadratiques.

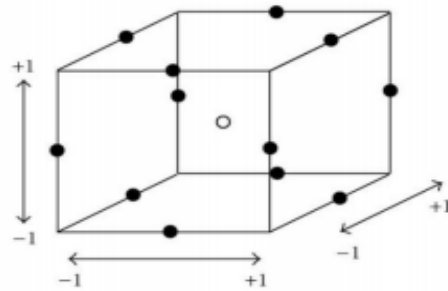


Figure 46 : Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs

III.3 Concept de surface de réponse :

Dans l'approche des plans d'expériences, chaque essai est caractérisé par :

Ses coordonnées X_i dans l'espace factoriel

Sa réponse expérimentale Y correspondante

La représentation géométrique nécessite un espace de dimension $(k+1)$, où k est le nombre de facteurs étudiés. Par exemple :

Pour 2 facteurs : espace 3D (2 axes pour les facteurs + 1 axe pour la réponse)

Pour 3 facteurs : espace 4D (3 axes factoriels + 1 axe de réponse)

Propriétés clés :

La surface de réponse est l'ensemble des valeurs de Y associées à tous les points du domaine expérimental

Elle forme une hypersurface dans l'espace $(k+1)$ -dimensionnel

Son allure révèle les effets des facteurs et leurs interactions

Enjeu méthodologique principal :

L'optimisation du plan expérimental consiste à :

Minimiser le nombre d'essais

Maximiser la précision de l'estimation de la surface

Bien répartir les points dans l'espace factoriel.

Résultats et discussions

III.4 Présentation des résultats

Le modèle correspondant au plan Box-Behnken pour trois facteurs consiste à réaliser douze expériences d'adsorption plus trois celles qui correspondent au milieu soit au total quinze expériences dont les résultats sont récapitulés dans le tableau ci-dessous. Les paramètres choisis et étudiés, dont leurs variations influent sur le rendement d'adsorption, sont :

- La concentration massique initiale du colorant dans la phase aqueuse C_0 .
- Le rapport masse du charbon actif sur le volume de la phase aqueuse m/v
- La température : T

La relation qui lie ces trois paramètres ($Y = f(C_0, m/v, T)$), constituera le modèle qui nous permettra de simuler le processus, Y étant dans ce cas le rendement d'élimination du colorant. Pour plus de commodité, il est préférable que cette équation, dite de régression, soit adimensionnelle. Pour cela, il sera nécessaire de transformer chaque variable C_0 , m/v et T en variables réduites (X_1 , X_2 et X_3) en utilisant les relations de conversions suivantes :

$$X_1 = \frac{C_0 - (C_{0\max} + C_{0\min})/2}{(C_{0\max} - C_{0\min})/2} \quad (33)$$

$$X_2 = \frac{m/v - (m/v_{\max} + m/v_{\min})/2}{(m/v_{\max} - m/v_{\min})/2} \quad (34)$$

$$X_3 = \frac{T - (T_{\max} + T_{\min})/2}{(T_{\max} - T_{\min})/2} \quad (35)$$

L'équation du modèle empirique en variables réduites est représentée comme suit:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=2}^n \beta_{ij} X_i X_j \quad (36)$$

Où Y est la réponse prédite, β_0 est une constante, β_i , β_{ii} et β_{ij} sont les coefficients estimés à partir de la régression qui représentent les produits linéaires, quadratiques et croisés des variables en réponse. La détermination des coefficients de l'équation se fait par la résolution de la matrice de Box-Behnken déduite des résultats présentés dans le tableau ci-dessous en utilisant le logiciel Statgraphics.

Résultats et discussions

Tableau 17 : Matrice de Box-Behnken d'adsorption du colorant organique

N°	X1	X2	X3	Rendement (%)
1	+1	-1	0	10.52
2	-1	0	+1	84.15
3	0	-1	+1	4.23
4	0	+1	-1	15.08
5	-1	+1	0	78.65
6	+1	0	-1	19.68
7	+1	0	+1	69.75
8	+1	+1	0	58.63
9	0	+1	+1	87.59
10	-1	0	-1	85.75
11	0	-1	-1	69.26
12	-1	-1	0	33.43
13	0	0	0	84.52
14	0	0	0	84.58
15	0	0	0	84.61

III.5 Résolution de la matrice

Les calculs du modèle sont faits en utilisant le logiciel Statgraphics. La résolution de la matrice nous donne le modèle polynomial suivant:

$$R = 84,54 - 15,42 \cdot X_1 + 15,31 \cdot X_2 + 6,99 \cdot X_3 + 0,72 \cdot X_1 \cdot X_2 + 12,91 \cdot X_1 \cdot X_3 - 30,01 \cdot X_2^2 + 4,38 \cdot X_2 \cdot X_3$$

X_1 , X_2 et X_3 sont les variables réduites des paramètres C_0 , m/v et T .

$$\text{Avec : } R^2 = 93,65 \% \quad - \quad R_a^2 (\text{ajusté}) = 87,23\%$$

Les valeurs de réponse R^2 et R_a^2 (ajusté) trouvées par le logiciel montrent que le modèle choisi est adéquat pour l'étude d'élimination du polluant organique par adsorption.

R^2 prévu correspond aux valeurs de réponse prédites par le modèle. La différence entre R^2 et R^2 (ajusté) doit être dans l'intervalle de 0 à 0.20 (20%) pour un modèle adéquat [8]. Dans le cas de ce travail, la différence entre les deux valeurs de R^2 et R_a^2 est de l'ordre de 0.064 (6.4 %), le modèle choisi est donc adéquat pour cette étude expérimentale.

Résultats et discussions

Les effets individuels et combinés des différents paramètres sont discutés sur la base de la valeur absolue et du signe de chaque coefficient. Ces valeurs des coefficients définissent la force de l'effet correspondant.

Les valeurs présentées dans le tableau ci-dessous et déduites du modèle mathématique appliqué nous permis de remarquer que l'effet du rapport m/v sur le rendement d'élimination du colorant est le plus élevé suivi de la température par contre la concentration initiale en colorant a un effet négatif. Le signe positif des coefficients (β_{12} , β_{13} et β_{23}) nous permet de déduire que l'interaction combinée entre les paramètres étudiés est aussi favorable et importante surtout celui entre les paramètres X_2 et X_3 correspondant à m/v et la température T .

Tableau 18 : Conception expérimentale du plan factoriel de Box-Behnken.

Variable	Coefficient	Valeur	Effet sur la réponse
	β_0	84.54	Rendement au centre
X_1	β_1	- 15.42	(-) Effet important de X_1 (défavorable)
X_2	β_2	15.31	(++) Effet important de X_2 (favorable)
X_3	β_3	6.99	(+)Effet positif de X_3 (favorable)
X_1X_2	β_{12}	0.72	(+) Interaction légèrement favorable entre X_1 et X_2
X_1X_3	β_{13}	12.91	(++) Interaction importante et favorable entre X_1 et X_3
X_2X_3	β_{23}	34.38	(+++) Interaction importante et favorable entre X_2 et X_3
X_2^2	β_{22}	-30.01	(--)Interaction défavorable importante quadratique de X_2

Des tracés des surfaces de réponse ont été faits afin de visualiser les effets individuels et interactifs des variables indépendantes. Cela conduira à la détermination des valeurs de facteur pour l'élimination maximal du colorant.

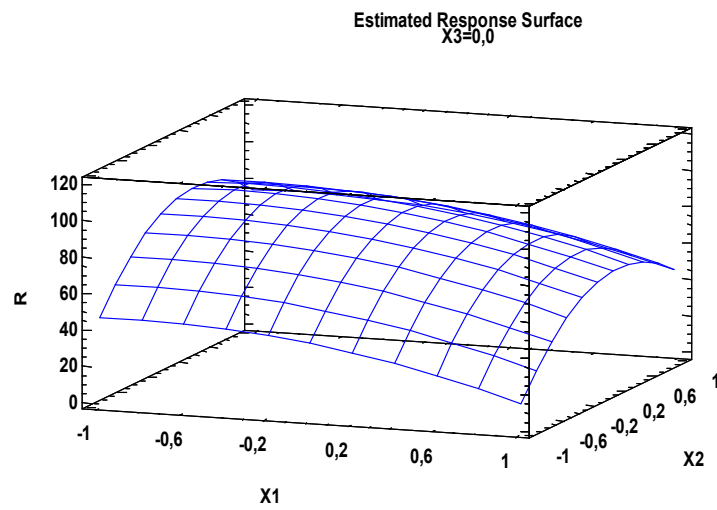


Figure 47: Surfaces des réponses estimées
T (valeur réduite) : $X_3 = 0$

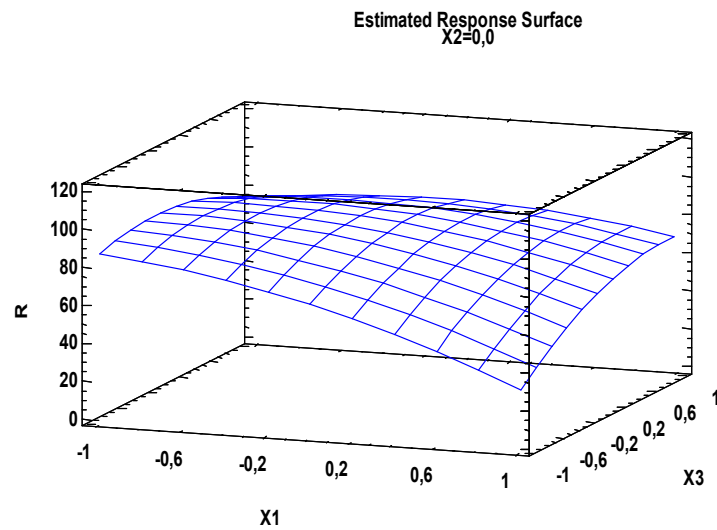


Figure 48 : Surfaces des réponses estimées
m/v (valeur réduite) : $X_2 = 0$

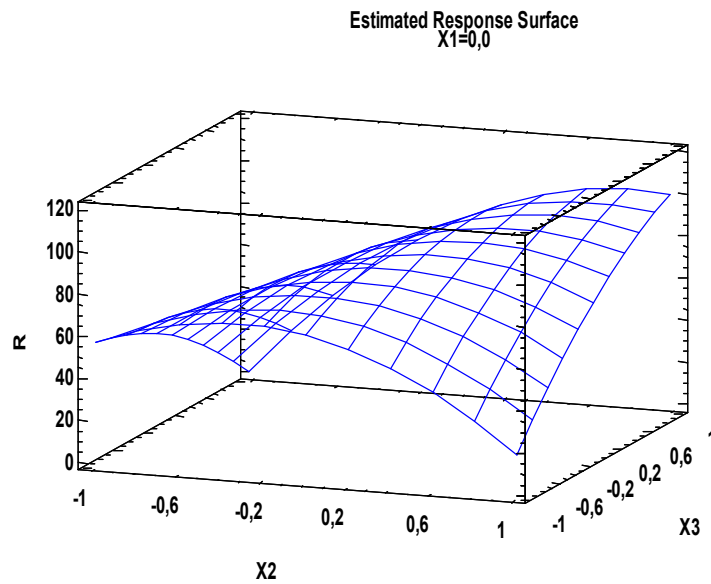


Figure 49: Surfaces des réponses estimées

C_0 (valeur réduite) : $X_1 = 0$

L'optimisation statistique de l'ensemble des trois paramètres a été réalisée par le logiciel Statgraphics. Les valeurs des variables réduites correspondantes aux paramètres étudiés : concentration initiale, rapport m/v et la température sont respectivement -0.11 , 0.82 et 1

Résultats et discussions

Références bibliographiques

- [1] A. Guinier . «Théorie et technique de la radiocristallographie. Dunod, Paris, 740p» 1940.
- [2] I. Jarraya, S. Fourmentin, M. Benzina, J. Soc. Chim. Tun. 12 139(2010).
- [3] A. Mansri, K.I. Benabadji, J. Desbrières, J. François, Chromium removal using modified poly(4-vinylpyridinium) bentonite salts, *Desalination*, Volume 245, Issues 1–3, 2009, Pages 95-107,
- [4] S. K. Lagergren, “About the theory of so-called adsorption of soluble substances,” *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, vol. 24, pp. 1–39, 1898.
- [5] Y.-S. Ho and G. McKay, “Sorption of dye from aqueous solution by peat,” *Chemical engineering journal*, vol. 70, no. 2, pp. 115–124, 1998.
- [6] I. Langmuir, “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.,” *Journal of the American Chemical society*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, 1918.
- [7] M. Amourache, “Etude de l’élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel, *Claviceps purpurea* hébergé par *Elytrigia repens* L: Implications sur la dépollution de l’eau et cas d’études.” 2019.
- [8] E.S. Bojonov, I. Voutchkov, *Méthodes statistiques pour la modélisation*, Technica, Sofia, 1978.
- [9] A.C Atkinson, Recent developments in the methods of optimum and related experimental designs, *Inst. Stat. Rev* 56(1988) 99-115.
- [10] J. Goupy, *Plans d’expériences pour surfaces de réponse*, Dunod Paris 1999.
- [11] A.S. Souza, W. N.L. dos Santos, S. L.C. Ferreira. Application of Box-Behnken design in the optimization of an on-line pre-concentration system using knotted reactor for cadmium determination by flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* 60 (2005) 737-742.
- [12] B. Govaerts, L. Simar, *Planification expérimentale*, Eli Lilly, Mont Saint Guibert, Belgique(1996).
- [13] E. P. Box George. G.. Hunter Stuart , “statistics for Experimenters” deuxième édition. John Wiley and Sons. New-York. 633 pages. (2005).

Conclusion générale

Dans ce travail, une étude expérimentale a été réalisée dans le but de comparer les performances d'adsorption de deux adsorbants : charbon actif préparé à partir d'un déchet végétal et argile bentonite ceci pour l'élimination d'un colorant organique (Rhodamine B).

Les résultats ont montré que le charbon actif préparé présente un rendement d'élimination plus élevé que l'argile bentonite, bien que cette dernière offre une cinétique d'adsorption plus rapide.

Le rendement plus élevé correspondant au charbon actif suggère une capacité d'adsorption supérieure, probablement due à :

- Une surface spécifique élevée : Le charbon actif préparé possède une grande surface poreuse (micro/mésopores) et une structure poreuse développée, favorable à la fixation des molécules du colorant.

- Des groupes fonctionnels : Les pelures de pommes de terre carbonisées peuvent contenir des groupes -OH, -COOH, ou autres, qui interagissent avec la Rhodamine B (via liaisons hydrogène ou interactions électrostatiques)

Le rendement plus faible correspondant à l'échantillon argileux peut s'expliquer par :

- Une surface spécifique moins adaptée : bien que la bentonite ait une surface assez grande (due à sa structure lamellaire), ses pores peuvent être moins accessibles pour les grosses molécules du colorant organique.

L'étude de la modélisation cinétique a permis de déduire que le modèle cinétique du pseudo second ordre est le plus adéquat. Les résultats expérimentaux ont aussi montré que le modèle de Langmuir est celui qui décrit mieux l'isotherme d'adsorption du colorant organique.

L'étude de l'effet de la température sur le rendement d'élimination du colorant a montré que le phénomène d'adsorption étudié suit un processus endothermique, la valeur déterminée de l'enthalpie libre montre que le processus est spontané.

Une étude basée sur la méthodologie des plans d'expériences a été réalisée afin d'optimiser le processus d'adsorption. Cette approche a permis de modéliser le système en établissant une équation mathématique reliant le rendement aux paramètres étudiés, tout en mettant en évidence leurs effets individuels et combinés dans des domaines définis.

$$R = 84,54 - 15,42 \cdot X_1 + 15,31 \cdot X_2 + 6,99 \cdot X_3 + 0,72 \cdot X_1 \cdot X_2 + 12,91 \cdot X_1 \cdot X_3 - 30,01 \cdot X_2^2 + 4,38 \cdot X_2 \cdot X_3$$

X_1 , X_2 et X_3 sont les variables réduites des paramètres C_0 , m/v et T .

Les signes et les valeurs absolues des coefficients de cette équation nous permettent de déduire les effets individuels et combinés des paramètres étudiés.